

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева»

Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов

Кафедра технологии химико-фармацевтических и косметических средств

Направление подготовки:
18.03.01 Химическая технология

Профиль:
Технология синтетических биологически активных веществ,
химико-фармацевтических препаратов и косметических средств

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА на тему

**«Коллоидно-химические свойства неионогенных ПАВ марок
Surfynol® и Dynol®»**

Заведующий кафедрой

Д. Х. Н., доцент

ПОДПИСЬ

А. Н. Кусков

Руководитель работы

К. Т. Н., доцент кафедры
ТХФиКС

ПОДПИСЬ

Ю.А. Пенкина

Обучающийся

ПОДПИСЬ

А. О. Дугаева

**Москва
2024**

Министерство науки и высшего
образования Российской Федерации

Ministry of Science and Higher Education
of the Russian Federation

РХТУ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

D. MENDELEEV UNIVERSITY
OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF RUSSIA

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ
И КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ**

125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20
тел. (495) 495-24-06

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студент: Дугаева Александра Олеговна

Тема ВКР: Коллоидно-химические свойства неионогенных ПАВ марок Surfynol® и Dynol®

Срок представления законченной ВКР: 14.06.2024 г.

Содержание пояснительной записки*:

Титульный лист

Задание на ВКР

Аннотация (на русском языке с указанием количества стр., табл., рис., библиографических источников)

Содержание

Введение: актуальность, уровень и перспективы развития направления, цель и задачи исследования

Обзор литературы: содержание обзора со ссылками на источники литературы; выводы из обзора литературы

Теоретическая (расчетная) часть

Экспериментальная часть

Выводы

Список литературы

Приложения (при необходимости)

Иллюстративный материал представляется в форме электронной презентации в программе «Microsoft Office Power Point».

* Содержание ВКР и презентации уточняется руководителем работы.

Дата выдачи задания: 22.04.2024 г.

Руководитель от кафедры _____ / к. т. н., доцент Ю. А. Пенкина /

Задание получил:

Обучающийся _____ / А. О. Дугаева /

Аннотация

GEMINI-ПАВ, SURFYNOL AD01, SURFYNOL MD-20,
ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ, ККМ

Работа посвящена изучению коллоидно-химических свойств неионогенных ПАВ марок Surfynol® и Dynol® на границе вода-воздух. Объектами исследования выступили 3 различных образца неионогенных ПАВ: DYNOL® 360, SURFYNOL® AD01, SURFYNOL® MD-20. Получены изотермы поверхностного натяжения данных ПАВ, с их использованием определены значения поверхностной активности σ и критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Величина ККМ снижается с увеличением поверхностной активности ПАВ. На величину поверхностной активности наибольшее влияние оказала длина углеводородного радикала молекул ПАВ. Кроме того, у коллоидных ПАВ значения поверхностной активности оказались больше, чем у истинно растворимого.

При помощи зависимости в координатах уравнения Шишковского в линейной форме рассчитаны основные адсорбционные характеристики ПАВ: предельная величина адсорбции, посадочная площадка, толщина адсорбционного слоя. Наибольшая величина посадочной площадки (или наименьшее предельное значение адсорбции) оказалась у оксиэтилированного gemini-ПАВ, в гидрофобном спейсере которого есть тройная связь, вынуждающая молекулу ориентироваться параллельно границе раздела фаз. Также отмечена высокая посадочная площадка у мономерного ПАВ с несколькими полярными группами, которые способствуют образованию пленки типа L1 на границе раздела фаз.

Изучена смачивающая способность исследуемых ПАВ на поверхности тефлона. Смачивание улучшается с увеличением поверхностной активности ПАВ.

Определена температура помутнения оксиэтилированного gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20.

Полученные результаты исследований могут быть применены для расширения области использования исследуемых поверхностно-активных веществ в химической промышленности.

Квалификационная работа изложена на 64 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 6 таблиц. Список литературы состоит из 50 источников.

Содержание

Перечень сокращений и обозначений	5
Введение	6
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Особенности строения gemini-ПАВ	8
1.2. Синтез различных видов gemini-ПАВ	12
1.3. Применение неионогенных gemini-ПАВ в промышленности	15
1.4. Коллоидно-химические свойства gemini-ПАВ	19
1.4.1 Критическая концентрация мицеллообразования	19
1.4.2. Поверхностная активность	23
1.4.3. Пенообразующая способность	23
1.4.4. Солюбилизирующая способность	25
1.4.5. Смачивающая способность	26
1.4.6. Температура Крафта	28
1.5. Применение gemini-ПАВ в косметической промышленности	29
1.5.1. Применение gemini-ПАВ в косметических композициях	31
1.5.2. Применение gemini-ПАВ в средствах по уходу за волосами	32
1.5.3. Использование gemini-ПАВ для обеспечения противомикробной активности косметических средств	32
1.5. ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ	33
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1. Объекты исследования	34
2.2. Методы исследования	36
2.2.1. Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ методом отрыва кольца	36
2.2.2. Измерение краевого угла смачивания	39

2.2.3 Измерение точки помутнения	39
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	41
3.1. Получение изотерм поверхностного натяжения	41
3.2. Определение поверхностной активности	43
3.3. Определение ККМ исследуемых ПАВ	45
3.4. Определение адсорбционных характеристик ПАВ	49
3.5 Точка помутнения	53
3.6 Получение изотерм смачивания	54
Выводы	57
Список литературы	58

Перечень сокращений и обозначений

- ПАВ – поверхностно активные вещества;
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
- ОЭ – оксиэтилированный;
- АПАВ – анионогенные поверхностно-активные вещества;
- НПАВ – неионогенные поверхностно-активные вещества.

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой вещества, молекулы которых обладают дифильной структурой, состоящей из углеводородного радикала и полярной части. Главной характеристикой ПАВ является способность снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

ПАВ применяются практически во всех отраслях промышленности. В настоящий момент неионогенные ПАВ являются перспективным и быстро развивающимся классом ПАВ. Их доля производства составляет около 30 %. Считаются мягкими ПАВ, обладающими низкой токсичностью и хорошей биоразлагаемостью. Преимуществом является также значение ККМ, которое, как правило, ниже, чем у ионогенных ПАВ.

В последние годы также растет интерес к димерным ПАВ, или gemini-ПАВ. Это особый вид поверхностно-активных веществ, содержащих два гидрофобных хвоста и две полярные группы, соединенные коротким мостиком (спейсером). Gemini-ПАВ обладают уникальными коллоидно-химическими свойствами, такими как эффективное снижение поверхностного натяжения, очень низкие значения ККМ (критической концентрации мицеллообразования) и температуры Крафта, а также отличные смачивающие способности.

Различие в ККМ между неионогенными (в частности gemini-ПАВ) и ионогенными ПАВ может иметь большое практическое значение.

Цель данной работы – изучение коллоидно-химических свойств неионогенных ПАВ марок Surfynol® и Dynol®. Для исследования были выбраны ПАВ компании-производителя Evonik:

- DYNOL® 360 (прежнее название – EnviroGem® 360),
- SURFYNOL® AD01 (прежнее название – EnviroGem® AD01),
- SURFYNOL® MD-20.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получить изотермы поверхностного натяжения исследуемых ПАВ и с их использованием определить значения ККМ,
- определить адсорбционные характеристики исследуемых ПАВ,
- изучить их смачивающую способность.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Gemini-ПАВ в настоящее время изучают весьма широко. Это связано с их уникальными коллоидно-химическими свойствами, такими как высокая поверхностная активность, низкие значения ККМ, отличная смачивающая способность. Эффективность gemini-ПАВ в снижении поверхностного натяжения также намного выше, чем у мономерных ПАВ [1-3]. Некоторые представители gemini-ПАВ способны оказывать сильное антимикробное действие. Свойства димерных ПАВ зависят не только от природы полярных групп и длины гидрофобной цепи, но и от структуры и размеров спейсера [4,5]. Меняя длину спейсера или другие структурные составляющие можно регулировать морфологию агрегатов, которые образуют gemini-ПАВ. [6,7].

1.1. Особенности строения gemini-ПАВ

Молекулы всех ПАВ являются амфифильными. Это означает, что они состоят как минимум из двух частей, одна из которых растворима в жидкости (лиофильная часть), а другая – нерастворима (лиофобная часть). Если жидкость – вода, то можно говорить о гидрофильных и гидрофобных частях молекулы, соответственно. Гидрофильную часть принято называть полярной группой или «головкой», а гидрофобную часть – радикалом или «хвостом» (рисунок 1).

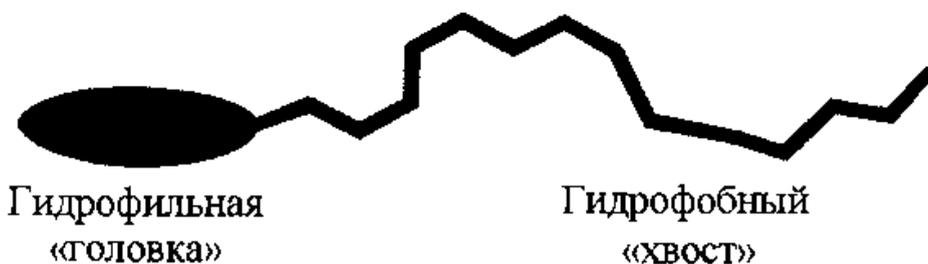


Рисунок 1 – Схематичное изображение молекулы мономерного ПАВ [8]

Особенностью строения димерных ПАВ является то, что они имеют два амфифильных фрагмента – две полярные головы и две углеводородные

цепочки, соединенные между собой мостиком, или спейсером (рисунок 2) [8, 9]. Иногда такие ПАВ называют еще ПАВ-близнецы или бис-ПАВ.

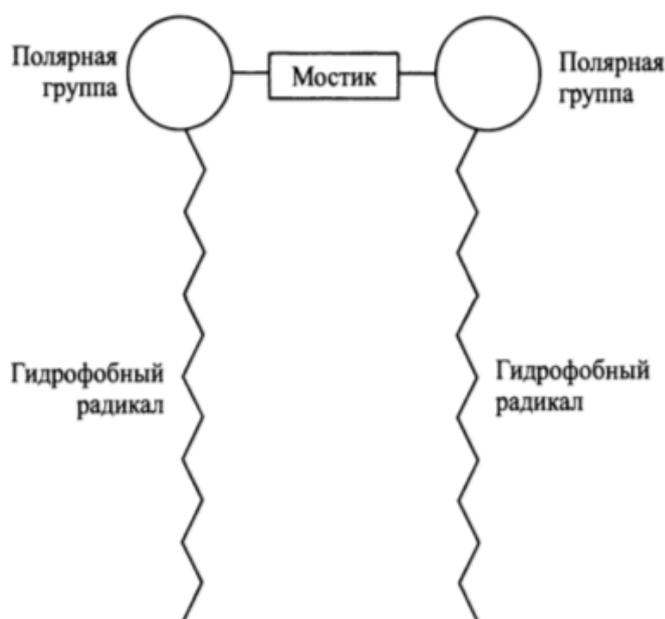


Рисунок 2 – Строение gemini-ПАВ [7]

Строение такого типа соединений предоставляет возможность варьировать все компоненты (головные группы, мостик и гидрофобные радикалы). Как gemini-, так и классические ПАВ можно классифицировать по природе полярной «головки». Гидрофильная часть ПАВ может быть заряжена положительно (аммонийная группа). Анионные же ПАВ образуются за счет сульфонатной, сульфатной или карбоксилатной групп в полярной головке. Данная работа посвящена изучению свойств ПАВ, не имеющих заряда, которые называются неионогенными. Полярные группы таких соединений образованы, например, полиэфирной цепочкой или сахарным фрагментом. Гидрофобная часть обычно представлена длинной неразветвленной насыщенную углеводородной цепочкой.

Мостик, или спейсер gemini-ПАВ связывает две молекулы по полярным группам или вблизи этих групп. По сродству к воде спейсер подразделяется на

гидрофильный и гидрофобный. Также мостик может быть жестким или гибким (рисунок 3) [10].

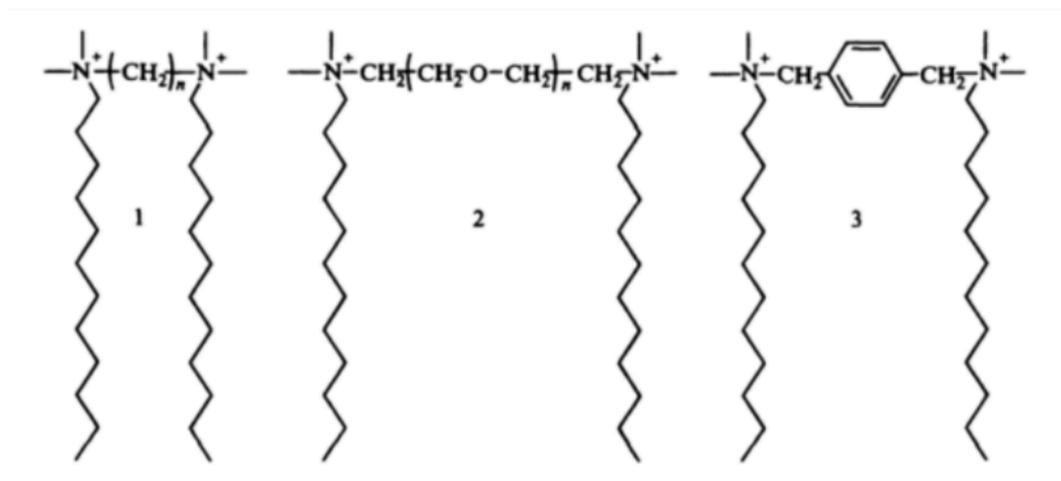


Рисунок 3 – Бис-ПАВ с гибким гидрофобным мостиком (1), гибким гидрофильным мостиком (2) и жёстким гидрофобным мостиком (3) [8]

Существует похожий по строению класс поверхностно-активных веществ, в центральной части молекулы которого располагается гидрофобный мостик, связывающий «хвосты». Такие ПАВ называются болаформными амфифилами, или болафилами (рисунок 4). Несмотря на схожую структуру, их свойства значительно отличаются от свойств димерных ПАВ [7, 8].



Рисунок 4 – Строение болаформных ПАВ [7]

Чаще всего у gemini-ПАВ симметричное строение. Однако существуют и несимметричные молекулы с разной длиной углеводородного радикала или отличающиеся типом полярных групп [10]. Недавно стало известно о бис-ПАВ с четырьмя ионными головными группами и четырьмя гидрофобными цепями, где хвосты расположены тетраэдрически вокруг алмазанового фрагмента (рисунок 5).

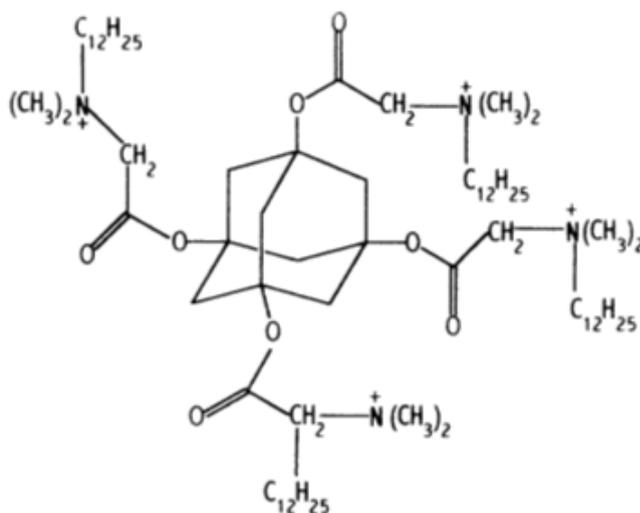


Рисунок 5 – Gemini-ПАВ с четырьмя полярными группами и четырьмя гидрофобными цепями [11]

Существует четыре типа расположения мономеров-близнецов в полярном растворителе. Расположение определяется структурой молекулы и ее ориентацией (рисунок 6).

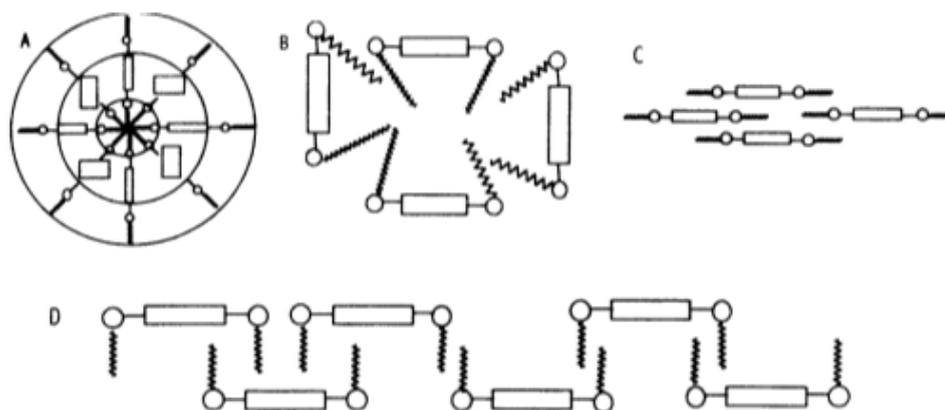


Рисунок 6 – Возможное расположение мономеров димерных ПАВ в полярном растворителе [11]

Длинные углеводородные цепи обладают повышенной поверхностной активностью. Однако увеличение гидрофобного хвоста может привести к нерастворимости молекулы в воде, в то время как увеличение гидрофильности полярной функциональной группы позволяет обеспечить лучшую растворимость. Гидрофильные группы, включенные в состав спейсера, также способствуют повышению растворимости молекул gemini- ПАВ в воде.

Известно, что с увеличением числа атомов углерода в неполярной цепи увеличивается липофильность молекулы, её поверхностная активность, а также уменьшается ККМ [7].

1.2. Синтез различных видов gemini-ПАВ

Катионные ПАВ получают из реакции третичных аминов с дигалогенпроизводными. В лабораторных условиях чаще всего используются дибром-соединения, так как они обладают наибольшей реакционной способностью. Однако при крупномасштабном синтезе предпочтение отдается органическим дихлоридам [12]. Описанный выше и другие пути синтеза gemini-ПАВ изображены на рисунке 7.

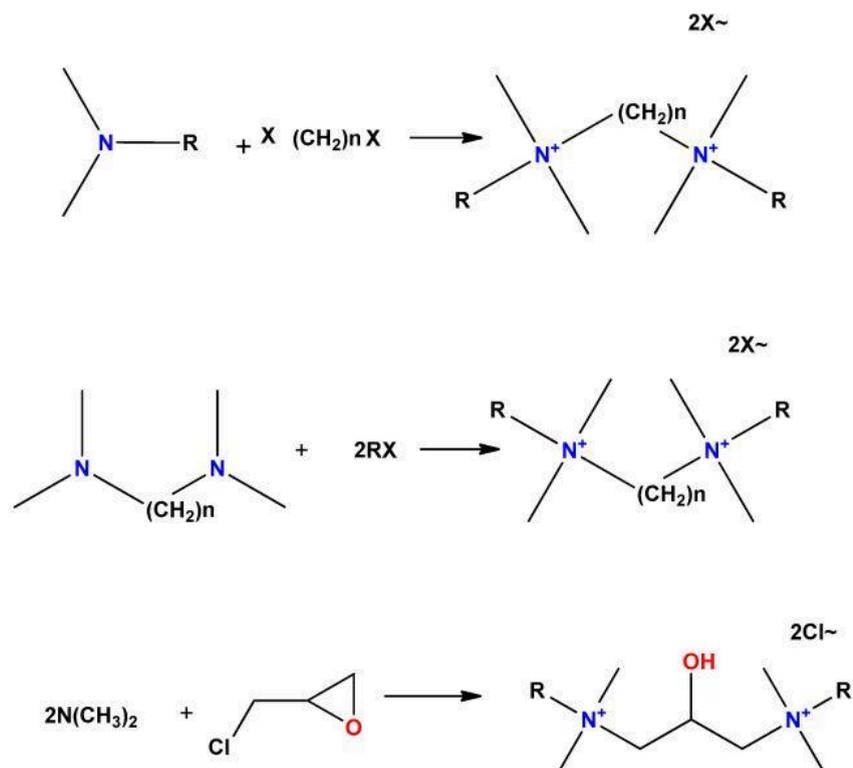


Рисунок 7—Способы получения катионных gemini-ПАВ [9]

Более подробно синтезы катионных gemini-ПАВ приведены в источнике [11]. Они представлены на рисунке 8.

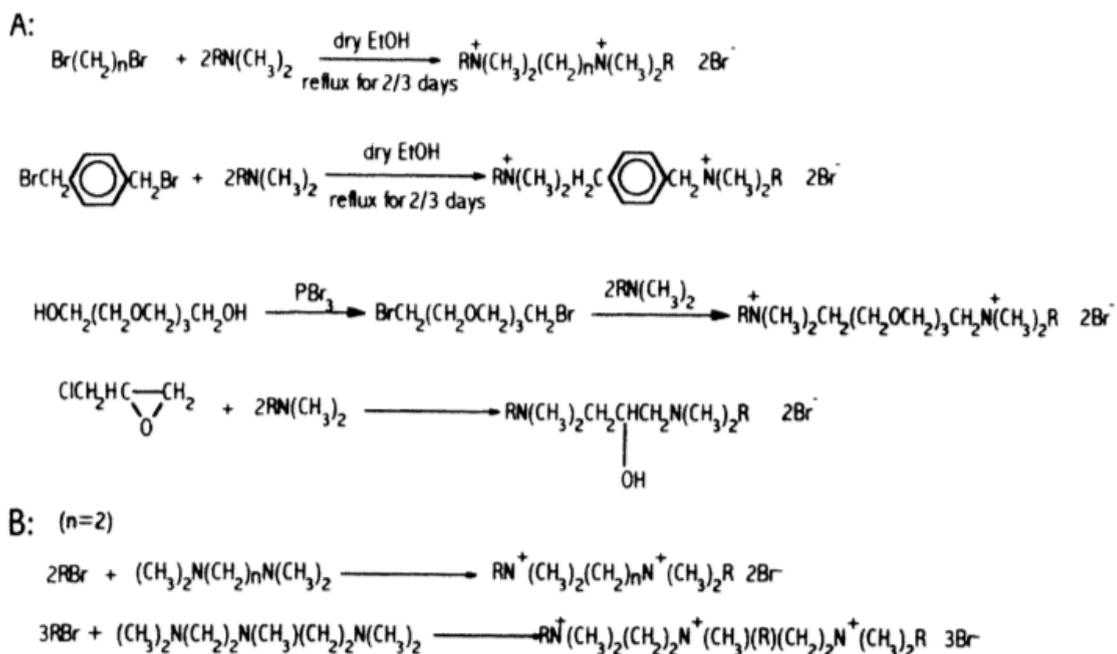


Рисунок 8 – Синтез простых катионных gemini-ПАВ [11]

Анионные бис-ПАВ в основном состоят из фосфодизфирных производных. Их синтез представлен на рисунке 9.

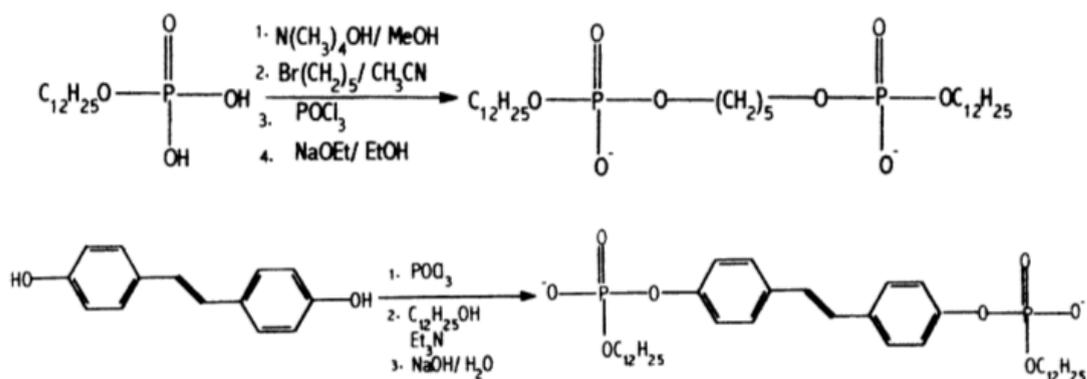


Рисунок 9- Синтез простых анионных gemini-ПАВ [11]

Неионогенные gemini-ПАВ в основном синтезируют с использованием полярных групп на основе сахара. На рисунке 10 изображен синтез простого неионогенного gemini-ПАВ из D-глюкозы.

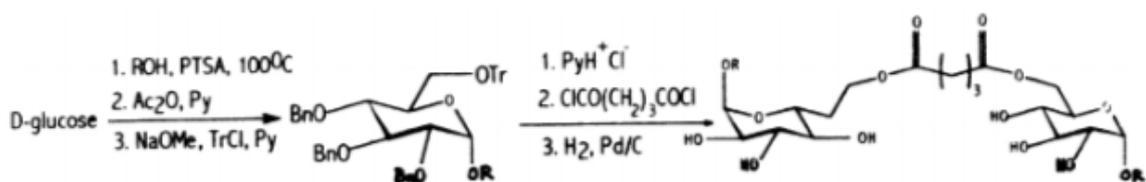


Рисунок 10-Синтез простых неионогенных gemini-ПАВ [11]

Существуют и другие типы неионогенных gemini-ПАВ, синтез которых отличается от приведённого выше. Например, полиоксиэтиленовые ПАВ получают иначе. Полиоксиэтиленовые группы могут быть получены путём конденсации оксида этилена, катализируемого основанием, на гидрофобной части ПАВ со структурой диола [13]. Свойства таких соединений на данный момент малоизучены.

Чистота димерных поверхностно-активных веществ является ключевым фактором при их производстве, поскольку даже незначительное содержание примесей может значительно повлиять на значения их поверхностной

активности. Оценить степень чистоты можно с помощью различных методов анализа, включая масс-спектроскопию, ядерную магнитно-резонансную (ЯМР) спектроскопию, инфракрасную спектроскопию на основе преобразования Фурье и волновой анализ [11].

1.3. Применение неионогенных gemini-ПАВ в промышленности

Наиболее часто неионогенные gemini-ПАВ применяют в качестве пеногасителей или поверхностно-активных веществ прежде всего в покрытиях любого типа на основе воды [12]. Существуют поверхности, обладающие низким поверхностным натяжением, такие как пластик, дерево, плохо подготовленные и загрязненные поверхности. Для смачивания таких покрытий обычные ПАВ будут неэффективны. Благодаря уникальной структуре gemini-ПАВ лучше справляются с этой функцией: их добавляют в различные составы: краски, наносимые на сухие стены; чернила, наносимые на фольгу; клеевые составы, наносимые на текстиль. Молекулярные пеногасители также очень эффективны при разрушении микропены (мелкие пузырьки размером менее 100 нм, захваченные жидкостью).

Объектами исследования в данной дипломной работе являются ПАВ компании-производителя Evonik:

- DYNOL® 360 (прежнее название – EnviroGem® 360),
- SURFYNOL® AD01 (прежнее название – EnviroGem® AD01),
- SURFYNOL® MD-20.

Неионогенное ПАВ SURFYNOL® AD01 — это 100 % активное жидкое молекулярное пеногасящее средство на основе технологии поверхностно-активных веществ Gemini.

SURFYNOL® AD01 рекомендуется для использования в системах на водной основе, отверждаемых радиацией (UV/EB) и других системах, в которых требуется смачиватель и/или пеногаситель без растворителей. Области применения:

1. Покрытия:
 - OEM-производство автомобилей и их полировка
 - OEM, DIY и УФ-обработка древесины
 - Техническое обслуживание промышленности
 - Металл и бумага
2. Полиграфия:
 - Печатные краски
 - Лаки для надпечатки
 - Растворы для фонтанов
3. Клеи
4. Синтез красителей и пигментов:
5. Измельчение пигментов
6. Переработка нефти и газа
7. Чистящие средства
8. Очистка и обработка полупроводников
9. Жидкости для металлообработки
10. Цементы, строительные растворы и затирки для швов
11. Сельскохозяйственные добавки

Как видно из рисунка 11, использование SURFYNOL® AD01 в половинном объеме, по сравнению с обычным силиконовым пеногасителем в лаке для древесины, дает отличное покрытие.



Рисунок 11 – Сравнение водорастворимых УФ-отверждаемых лаков для дерева, нанесенных на панели из белого дуба (SURFYNOL AD01 используется в количестве 0,45 мас. % в составе на основе полиуретановой дисперсии NeoRad R-44010;

модифицированный полидиметилсилоксан используется в количестве 0,90 мас. % в том же составе) [14]

Неионогенное ПАВ DYNOL® 360 – это низкопенное, свехувлажняющее и коалесцирующее поверхностно-активное вещество для загрязненных поверхностей. Dynol® 360 представляет собой суперсмачиватель на органической основе, обеспечивающий отличное смачивание субстрата, особенно на тяжело смачиваемых субстратах. DYNOL® 360 также подходит для покрытий и типографских красок на водной основе. Области применения:

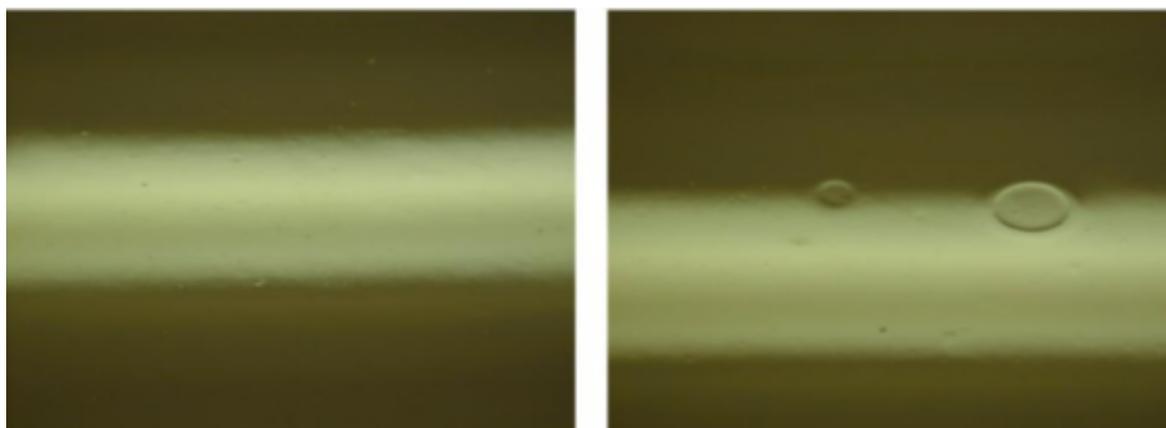
1. Покрытия:

- Пластиковые покрытия
- Деревянные покрытия
- Металлические и стеклянные покрытия
- Покрытия для кожи
- Транспортные покрытия
- Порошковые покрытия

2. Полиграфия:

- Чернила для струйной печати
- Краски
- Пигментные концентраты

На рисунке 12 (справа) показан внешний вид поверхности с типичным прозрачным покрытием на поликарбонате. На поверхности видны дефекты в виде «кратеров», возникающие при использовании комбинации обычного силиконового ПАВ и пеногасителя. Система, содержащая DYNOL® 360, обеспечивает бездефектную и прозрачную поверхность, при этом снижая необходимое количество пеногасителя.



а

б

Рисунок 12 – Сравнение поверхностей с покрытием на основе комбинации типичного силиконового ПАВ и пеногасителя (б) и с покрытием, содержащим DYNOL 360 (а). а – 0,99 мас. % ПАВ DYNOL 360, 0,1 % пеногасителя; б – 0,99 мас. % силиконового ПАВ, 0,17 % пеногасителя [14]

SURFYNOL® MD-20 представляет собой очень хорошо совместимый молекулярный пеногаситель на основе технологии димерных поверхностно-активных веществ. Обеспечивает дополнительную динамическую смачивающую способность. Типичные области применения:

1. Полиграфия:
 - Клеи
 - Полиграфические краски
2. Покрытия по дереву
3. Общепромышленные покрытия
4. Конвейерные автомобильные покрытия
5. Очистка и обработка полупроводников
6. Переработка нефти и газа
7. Строительные растворы [14, 15]

На рисунке 13 показаны преимущества использования молекулярного пеногасителя по сравнению с обычными пеногасителями. В отличие от обычных пеногасителей, SURFYNOL® MD-20 способен устранять микропены и дефекты поверхности. Чернила на водной основе были

напечатаны на ориентированной полипропиленовой пленке с использованием флексографской краски, а фотографии были сделаны под микроскопом с 10-кратным увеличением. Чернила без пеногасителя (слева) имели дефекты печати, вызванные образованием микропены. При использовании обычного силоксанового пеногасителя, содержащего гидрофобный диоксид кремния (в центре), на отпечатке были видны точечные отверстия. Однако для чернил, содержащих пеногаситель SURFYNOL® MD-20 (справа) удалось получить отпечатки без дефектов за счет удаления микропены без образования «кратеров». Более того, молекулярный пеногаситель фактически улучшил качество отпечатка, улучшив смачивание и перенос краски.

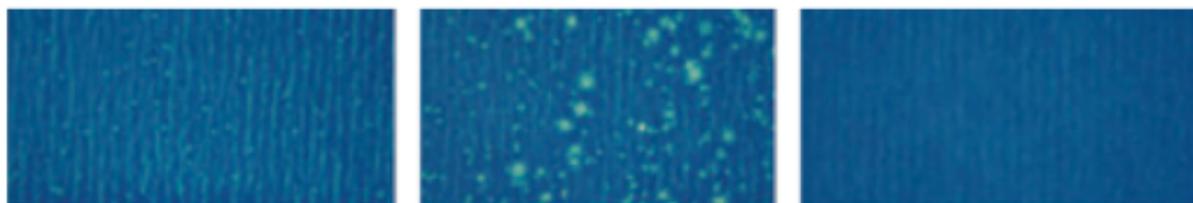


Рисунок 13 – Преимущества использования молекулярного пеногасителя SURFYNOL® MD-20 (справа) для устранения микропены в чернилах на водной основе, нанесенных на полиэтиленовую пленку [15]

1.4. Коллоидно-химические свойства gemini-ПАВ

Как упоминалось ранее, gemini-ПАВ отличаются от классических поверхностно-активных веществ некоторыми уникальными свойствами. Их коллоидно-химические свойства превосходят свойства традиционных ПАВ [16-18]. В этой главе будут рассмотрены более подробно такие свойства, как критическая концентрация мицеллообразования, температура Крафта, пенообразующая, смачивающая и солубилизирующая способность.

1.4.1 Критическая концентрация мицеллообразования

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – минимальная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, при которой образуются мицеллы [19].

При концентрации, соответствующей значению ККМ, ПАВ показывают самые высокие краевые углы смачивания и максимальную пенообразующую способность. Зная ККМ можно определить форму и структуру мицелл, поверхностную активность и смачивающую способность ПАВ.

На ККМ влияет множество различных факторов:

- длина и строение углеводородного радикала молекулы ПАВ,
- степень оксиэтилирования неионогенных ПАВ,
- положение полярной группы в цепи,
- добавка низкомолекулярных электролитов,
- присутствие спиртов [7].

Низкое значение ККМ является важным показателем, который указывает на высокую эффективность gemini-ПАВ при солюбилизации неполярных соединений. Кроме того, минимальное значение поверхностного натяжения в точке ККМ также значительно ниже по сравнению с мономерными поверхностно-активными веществами (рисунок 14).

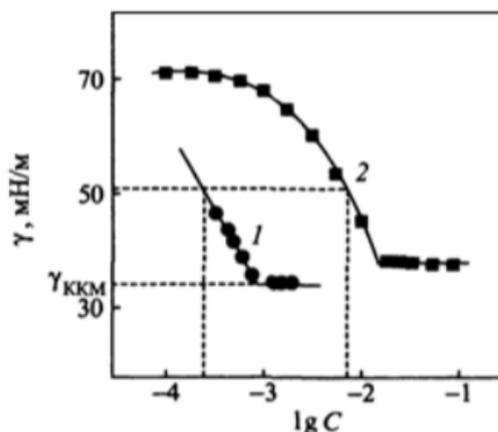


Рисунок 14 – Изотермы поверхностного натяжения ПАВ: 1 – димерное ПАВ; 2 – мономерное ПАВ [7-8]

Значения ККМ gemini-ПАВ с гибкими мостиками, будь они гидрофильными или гидрофобными, значительно ниже, чем у соответствующих ПАВ с жесткими мостиками. Это явление объясняется тем, что соединения первого типа легче упаковываются на межфазной

поверхности. Значения ККМ димерных ПАВ слабо зависят от полярности мостика, однако они зависят от его длины.

Чем длиннее гидрофобная цепь в молекуле, тем меньше значение ККМ. Это происходит из-за гидрофобного притяжения между углеводородными цепочками, которому противодействует отталкивание одинаково заряженных ионных групп. В результате этого процесса начинается образование мицелл.

В таблице 1 представлены значения ККМ, определенные для некоторых классических (1-4) и димерных ПАВ.

Таблица 1 – Значения ККМ для некоторых классических и димерных ПАВ. СМС-критическая концентрация мицеллообразования, ммоль/л [1, 6, 11]

	Surfactant	CMC/mM
1	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Br^-$ (DOTAB)	16
2	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ (DOTAC)	22
3	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$ (CTAB)	1
4	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ (SDS)	8
5	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$ ($n = 3-8$)	1
6	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_{16}-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.12
7	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.003
8	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2C_8H_{17} 2Br^-$	55
9	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Cl^-$	0.5
10	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.009
11	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.004
12	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_3-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2Br^-$	0.02
13	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.8
14	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.03
15	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2Br^-$	0.7
16	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 3Cl^-$	0.5
17	$C_{12}H_{25}OPO_2^- -O-(CH_2)_6-OPO_2^- -OC_{12}H_{25} 2Na^+$	0.4
18	$C_{10}H_{21}O-CH_2-CH(OSO_3^-)-CH_2-O-(CH_2)_2-O-CH_2-CH(OSO_3^-)-CH_2-OC_{10}H_{21} 2Na^+$	0.01

Из представленных выше данных можно сделать выводы:

1. ПАВ-близнецы имеют удивительно низкие значения ККМ по сравнению с мономерными ПАВ при одинаковой длине цепи.

2. Значения ККМ не зависят от полярности мостика с 2-8 атомов углерода.

3. Длинные углеводородные спейсеры (16 метиленовых групп) снижают ККМ почти в десять раз по сравнению с короткими спейсерами (3-8 метиленовых групп). Длинный спейсер способствует общей гидрофобности gemini-ПАВ, снижая их растворимость.

4. Свойства димерных ПАВ сильнее зависят от длины «хвоста», чем свойства классических ПАВ. Увеличение длины гидрофобной цепи на 4 атома углерода в традиционном катионном ПАВ снижает ККМ в 16 раз. При таком же удлинении «хвоста» димерных ПАВ снижение значения ККМ на два порядка больше.

5. Анионные gemini-ПАВ имеют значения ККМ на порядок ниже, чем катионные. Это связано с природой полярной группы ПАВ. Чем лучше диссоциирует полярная группа и чем выше образующийся при этом электростатический заряд, тем больше значение ККМ. Этим критериям лучше удовлетворяют КПАВ.

Для определения ККМ gemini-ПАВ измеряется поверхностное натяжение серии растворов ПАВ с различными концентрациями. После этого строят график в координатах $\sigma=f(\lg c)$. Излом на изотерме будет соответствовать критической концентрации мицеллообразования (рисунок 15).

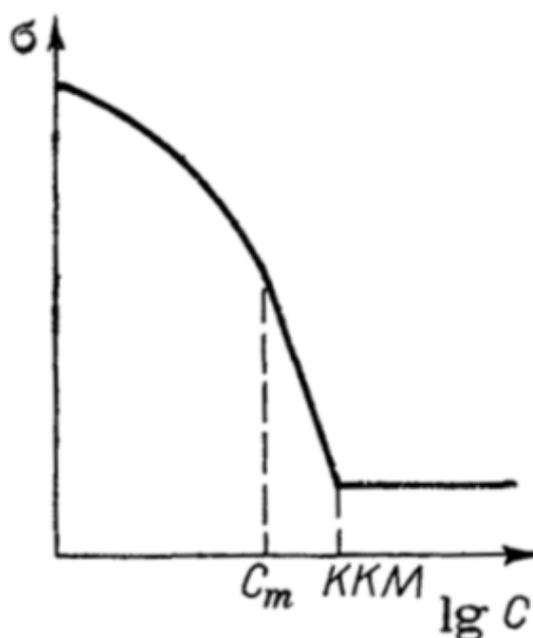


Рисунок 15 – Изотерма поверхностного натяжения в логарифмических координатах [7]

1.4.2. Поверхностная активность

Поверхностная активность – это важнейшая адсорбционная характеристика веществ, определяющая многие их свойства и области применения. Определить поверхностное натяжение можно различными методами:

- метод максимального давления в пузырьке [20];
- метод отрыва кольца [21];
- метод висячей капли [22];
- метод пластины Вильгельми [21];
- методом взвешивания капель [23];
- метод капиллярного поднятия [23].

Известно, что gemini-ПАВ на три порядка более поверхностно-активны, чем обычные поверхностно-активные вещества. Это объясняется тем, что две гидрофобные цепи димерных ПАВ разрушают гидратные сетки воды лучше, чем одна гидрофобная цепь классического ПАВ [24].

Более высокая поверхностная активность бис-ПАВ по сравнению с классическим ПАВ полезна для его применения в промышленности в качестве моющего средства и эмульгатора. Это приводит к уменьшению потребности в сырье для синтеза и, в конечном итоге, к меньшему количеству побочных продуктов, требующих обработки, и меньшему воздействию на окружающую среду. Более плотная упаковка гидрофобных групп поверхностно-активных веществ gemini на границе раздела фаз способствует образованию более когезивной и стабильной межфазной пленки. Данное явление указывает на большую эмульгирующую способность [5].

1.4.3. Пенообразующая способность

Наиболее распространенное свойство поверхностно-активных веществ в водном растворе – это способность образовывать пены. Газ диспергируется

в жидкости, образуя пену, которая является термодинамически нестабильной системой. Поверхностно-активные вещества же могут снижать межфазное натяжение между газом и жидкостью, обеспечивая стабильную пену.

Среди различных видов поверхностно-активных веществ высокой пенообразующей способностью обладают именно анионные ПАВ. Согласно источнику [25] хорошая пенообразующая способность и стабильность пены наблюдаются у анионных и катионных gemini-ПАВ с короткими спейсерами, в то время как более длинные спейсеры приводят к заметному снижению этих параметров пены. От природы спейсера в значительной степени зависит стабильность пены, а на пенообразующие свойства особенно влияет длина гидрофобной цепи gemini-ПАВ. С увеличением числа углеродов в гидрофобном «хвосте» пенообразующая способность снижается. Конформационные особенности, обусловленные длиной спейсера, являются основным фактором изменения пенообразующей способности. Длинные спейсеры способны контактировать с длинными алкильными цепями, что, вероятно, приводит к полному изменению конформационного поведения ПАВ в водных растворителях и росту величин ККМ.

На стабильность пены влияет и концентрация gemini-ПАВ. Максимальная стабильность пены обеспечивается при концентрации ПАВ, равной ККМ.

Неионогенные gemini-ПАВ обладают низкой способностью к пенообразованию. Их часто используют совместно с анионными ПАВ для контроля пенообразования, а в шампунях и для снижения агрессивного воздействия анионных ПАВ на кожу головы (за счёт уменьшения общей концентрации ПАВ в шампуне).

В источнике [26] приведено исследование по подборке пеногасителя для предприятий по переработке опасных отходов. На рисунке 16 показано как изменился уровень пены после добавления неионогенного gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 в качестве пеногасителя. Данное ПАВ оказалось более

эффективным в борьбе с пенообразованием, оставаясь при этом химически стабильным. Его необходимое количество для контроля пены в 7 раз ниже, чем при использовании классического пеногасителя.

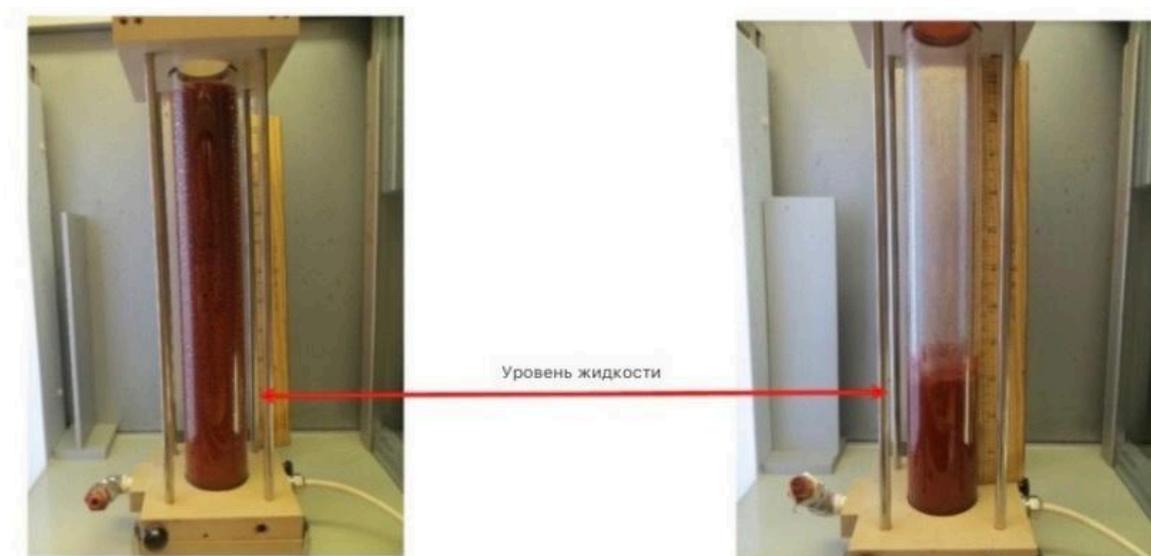


Рисунок 16 – Уровень пены при отсутствии пеногасителя (слева) и при добавлении 25 мг/кг SURFYNOL® MD-20 (справа) [26]

1.4.4. Солюбилизирующая способность

Одним из наиболее характерных свойств мицеллярных растворов ПАВ является их способность растворять не растворимые в данном растворителе вещества. Это свойство получило название «солюбилизация». Процесс солюбилизации можно рассматривать как распределение труднорастворимого вещества между истинным раствором и мицеллами ПАВ [7].

Солюбилизация – один из определяющих факторов моющего действия растворов ПАВ.

Gemini-ПАВ являются лучшими солюбилизаторами из-за очень низких значений ККМ. Согласно источнику [11], увеличение длины цепи поверхностно активного вещества увеличивает способность к солюбилизации, в то время как разветвление цепи уменьшает её.

При одинаковой длине цепи лучшей способностью к солюбилизации обладают неионогенные ПАВ, затем катионные, а после анионные [11]. Также

известно, что способность мицелл gemini-ПАВ к солюбилизации маслорастворимых соединений значительно выше, чем у обычных поверхностно-активных веществ. Gemini-ПАВ эффективны в качестве солюбилизаторов органических красителей, которые используются для окраски текстиля, воска или масел.

1.4.5. Смачивающая способность

Способность жидкости смачивать поверхность количественно характеризует краевой угол смачивания, или его косинус [27].

Угол смачивания выходит из точки контакта трёх фаз: жидкой, твердой и газообразной (рисунок 17).

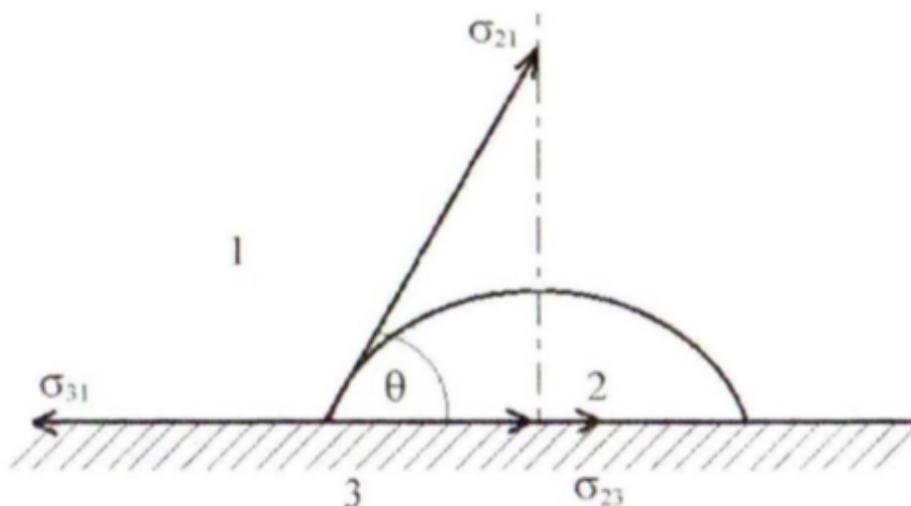


Рисунок 17 – Капля жидкости на твёрдой поверхности, где σ_{23} -поверхностное натяжение на границе твердое тело-жидкость, σ_{21} -поверхностное натяжение на границе жидкость-газ, σ_{31} – поверхностное натяжение на границе твердое тело-газ, θ – краевой угол смачивания [27-29]

При хорошем смачивании поверхности жидкостью краевой угол больше 90 градусов. Если краевой угол равен нулю, то это означает полное смачивание поверхности жидкостью. В таком случае капля жидкости образует тонкую пленку, полностью растекаясь по поверхности.

На практике для управления смачиванием широко используется еще один фактор, влияющий на поверхностное натяжение, а значит и на краевой

угол, а именно, адсорбция ПАВ [28, 29]. Роль ПАВ при смачивании, например, водой поверхности неполярных материалов иллюстрирует рисунок 18.

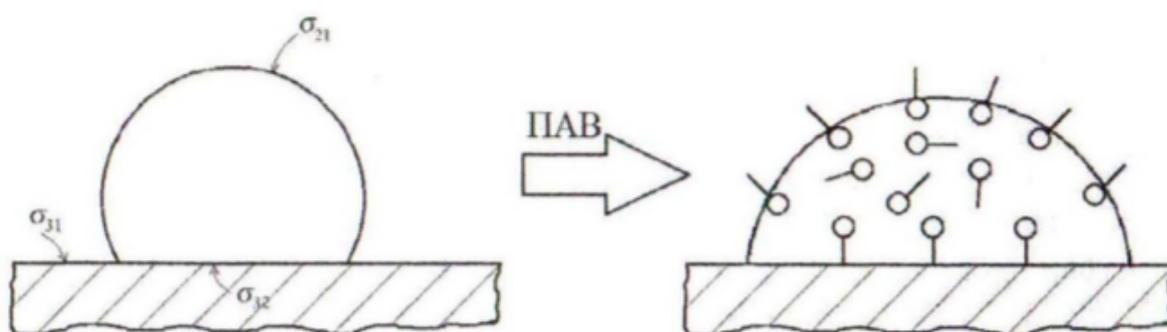


Рисунок 18 – Адсорбция молекул ПАВ на межфазных границах при смачивании водой поверхности неполярного тела [27-28]

На рисунке 19 показаны чрезвычайно низкие углы смачивания, достигаемые с помощью 0,1 мас. % раствора ПАВ DYNOL® 360 на низкоэнергетических подложках, по сравнению с традиционным силоксановым поверхностно-активным веществом, часто используемым для смачивания. На маслянистой металлической поверхности DYNOL® 360 обеспечивает меньшие значения краевого угла и превосходное смачивание. Аналогичным образом ПАВ DYNOL® 360 обеспечивало низкие углы контакта на других гидрофобных подложках, таких как полиэтилен и поликарбонат. Благодаря способности поверхностно-активного вещества DYNOL® 360 очень быстро смачивать поверхность и обеспечивать низкие углы смачивания открывается возможность использовать в различных отраслях даже самые трудносмачиваемые покрытия.

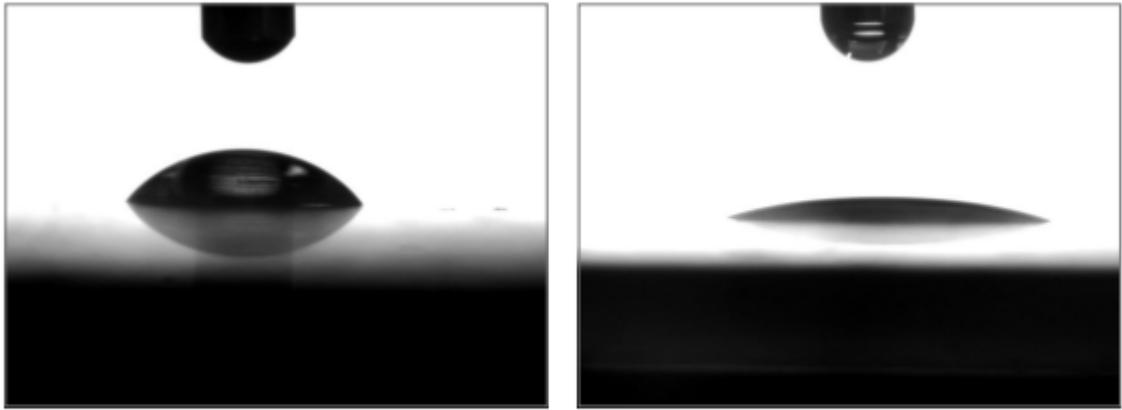


Рисунок 19 – Слева-традиционный силиконовый ПАВ, справа – 0,1 % водный раствор поверхностно-активного вещества DYNOL® 360, маслянистая металлическая поверхность, время смачивания 10 сек, 23 °С [14]

1.4.6. Температура Крафта

Температура Крафта — температура (узкий температурный интервал), при которой растворимость ионногенных ПАВ резко увеличивается. При этой температуре растворимость достигает значения критической концентрации мицеллообразования (рисунок 20). Это связано с тем, что единичные молекулы ПАВ имеют ограниченную растворимость, в то время как мицеллы растворяются очень хорошо [31].

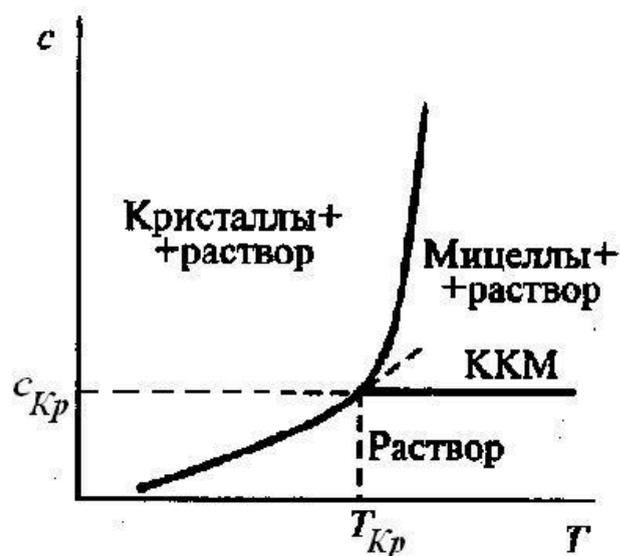


Рисунок 20 – Фазовая диаграмма ПАВ в водном растворе. Выше температуры Крафта ПАВ образуют дисперсную фазу, ниже-гидратированные кристаллы

Ниже точки Крафта ПАВ не может образовывать мицеллы из-за слишком низкой растворимости. Повышение температуры приводит к увеличению растворимости, что в конечном итоге позволяет достигнуть точки Крафта и ККМ.

Определение температуры Крафта проводится экспериментально путем измерения электропроводности и температуры растворов, либо визуальным наблюдением изменения мутности перенасыщенного раствора ПАВ.

Значение температуры Крафта имеет решающую роль во многих областях, где применяются поверхностно-активные вещества, так как их использование при температурах ниже точки Крафта будет неэффективно, а значит, данные вещества не будут выполнять своих функций.

Большинство ионогенных димерных ПАВ имеют температуру Крафта ниже 0 градусов.

Такие низкие значения открывают широкие возможности применения димерных ПАВ в холодной воде и при невысоких температурах [32].

Для неионогенных ПАВ точки Крафта не выявляются. Это связано с тем, что растворимость неионогенных ПАВ уменьшается с увеличением температуры, значит, их поверхностно-активные свойства могут ухудшаться при достижении высоких температур. Для таких ПАВ характерна так называемая точка помутнения, выше которой происходит помутнение раствора в связи с разделением системы на две фазы: обогащённой ПАВ, и раствора, обеднённого ПАВ [32].

Согласно источнику [33], точку помутнения определяют следующим образом: вносят примерно 15 мл раствора в пробирку, помещают туда термометр, а саму пробирку ставят в стакан, который нагревается на нагревательном приборе. Раствор перемешивают термометром, пока не произойдет полное помутнение. Затем раствор медленно охлаждается при

перемешивании. Регистрируется температура, при которой мутность исчезает. Измерения проводят до получения не менее двух сходящихся результатов.

1.5. Применение gemini-ПАВ в косметической промышленности

Поверхностно-активные вещества являются важным ингредиентом косметических средств, туалетных принадлежностей и средств личной гигиены для повышения их эффективности. Gemini-ПАВ демонстрируют превосходство по сравнению с обычными поверхностно-активными веществами во всех областях применения. Они чрезвычайно перспективны для использования в различных косметических препаратах, а именно: шампуни, лосьоны, кремы, кондиционеры. Благодаря их мягкости, пенообразующей способности и хорошей растворимости в воде, они становятся популярными ингредиентами в рецептурах средств для умывания тела и лица, обеспечивая приятные ощущения и не вызывая раздражения кожи [34].

Рассмотрим важность определенных коллоидно-химических свойств при создании косметических продуктов.

Значения ККМ важны практически для всех областей применения ПАВ в промышленности, в том числе в разработке рецептур косметических средств и средств личной гигиены, эмульсионной полимеризации и системе доставки лекарств. В источнике [35] приводят данные о мицеллообразовании gemini-ПАВ и сравнивают результат с мономерными ПАВ. Значения ККМ у димерных ПАВ оказываются значительно ниже, чем у мономерных. В источнике [36] также говорится, что катионные gemini-ПАВ, имеющие гидроксильные группы, демонстрируют минимальное поверхностное натяжение и ККМ. Чем меньше ККМ, тем выгоднее это для производства, так как требуется меньший объем ПАВ. Это означает целесообразность использования gemini-ПАВ с точки зрения экономии сырья и отходов производства.

Солюбилизация является важным свойством, необходимым для создания различных косметических продуктов. Добавление gemini-ПАВ в различные кремы, гели, лосьоны и мази обеспечивает равномерное распределение всех компонентов системы. Благодаря уникальной структуре gemini-ПАВ значительно улучшается растворимость в масле, по сравнению с мономерными ПАВ.

Температура Крафта некоторых gemini-ПАВ значительно ниже 0 °С. Такая низкая температура Крафта позволяет использовать это соединение в холодной воде. Это свойство обычно используется для оценки эффективности ПАВ и играет важную роль для очистки и стабилизации дисперсных систем.

Пенообразующая способность – очень важное свойство для создания средств по уходу за волосами и телом, зубной пасты и других косметических продуктов. В зубной пасте ПАВ используются для образования пены во время чистки зубов, помогая в удалении зубного налёта. Начальная высота пены и стабильность пены у димерных поверхностно-активных веществ выше, чем у их обычных аналогов. Некоторые катионные gemini-ПАВ являются почти в 20 раз более эффективными стабилизаторами пены, чем катионные мономерные аналоги [37]. В источнике [38] сообщается, что у gemini-ПАВ значительно ниже чувствительность к солям Ca^{2+} и Mg^{2+} , чем у мономерных ПАВ. Это значит, что они могут быть более эффективны при проведении технологических процессов в жёсткой воде.

Поскольку многие косметические средства представляют собой эмульсии, для стабилизации применяют эмульгаторы. В источнике [39] сообщается, что асимметричные неионогенные димерные ПАВ обладают хорошими эмульгирующими свойствами, а эмульгирующая способность таких ПАВ намного выше, чем у классических [40].

Далее описаны возможные области применения gemini-ПАВ в косметике и средствах личной гигиены.

1.5.1. Применение gemini-ПАВ в косметических композициях

Многие косметические средства изготовлены на основе на эмульсий масло/вода. Стойкость и вязкость эмульсии в значительной степени зависят от её структуры. Первым gemini-ПАВ для косметики стал натрий дикокоилэтилендиамин ПЭГ-15 сульфат. Его несомненным преимуществом является мягкое дерматологическое действие на кожу и волосы и возможность снижать раздражающее действие других ПАВ. Он продаётся в сочетании с сопутствующими поверхностно-активными веществами под торговой маркой Ceralution®. Используется в создании эмульсий масло/вода для средств ухода за кожей, волосами, защиты от солнца, а также в составе увлажняющих средств [41].

Gemini-ПАВ являются эффективными диспергаторами, их можно использовать для получения стабильных дисперсных систем с микропигментами, например, диоксид титана в воде, используемый для приготовления солнцезащитного крема.

1.5.2. Применение gemini-ПАВ в средствах по уходу за волосами

Димерные поверхностно-активные вещества широко применяются в составах шампуней и кондиционеров. Согласно патенту [42] анионные димерные ПАВ особенно эффективно использовать для создания кондиционеров для волос и лосьонов. Дополнительным преимуществом является возможность использования таких ПАВ в производстве детских шампуней за счёт низкого раздражающего действия на кожу головы.

1.5.3. Использование gemini-ПАВ для обеспечения противомикробной активности косметических средств

Для обеспечения сохранности продуктов в течение всего срока годности и предотвращения нанесения вреда здоровью потребителей необходима защита косметических средств от микробов. Известно, что дикатионные

gemini-ПАВ имеют высокую антимикробную активность, которая на один-два порядка выше классических дезинфицирующих средств, таких как бензилдодецилдиметиламмония бромид и 2-этоксикарбонил пентадецилтриметиламмония бромид [34, 43].

В источнике [44] говорится о разработке катионных gemini-ПАВ на основе аргинина, которые проявили большую антимикробную активность в отношении широкого спектра бактерий, низкую токсичность и способность к биологическому разложению. Эти характеристики делают данные ПАВ привлекательными для их использования в качестве антисептика и консерванта в составе косметических средств.

1.5. ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

В ходе анализа литературных источников были рассмотрены основные коллоидно-химические свойства gemini-ПАВ, пути их синтеза, а также применение в косметической промышленности. Для неионогенных ПАВ было дополнительно описано их применение в различных отраслях промышленности.

Неионогенные gemini-ПАВ обладают лучшей солюбилизующей способностью, кроме того являются наиболее экологически безопасными. Их низкое значение ККМ в сравнении с другими классами ПАВ даёт большое преимущество с точки зрения экономии сырья на производстве, так как не требуются большие концентрации.

Таким образом, gemini-ПАВ обладают огромным коммерческим потенциалом использования за счёт их улучшенных свойств. Дальнейшее изучение и развитие этого класса веществ могут привести к новым открытиям и технологическим прорывам в будущем.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве материалов для исследования использовались три различных ПАВ: DYNOL® 360, SURFYNOL® AD01, SURFYNOL® MD-20.

Компания-производитель – Evonik Industries AG (Германия). Ранее производителем данных продуктов была компания Air Products and Chemicals Inc. (Германия).

Образец № 1. DYNOL® 360

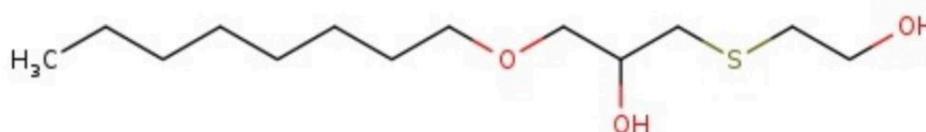
Молекулярная масса: 264,4 г/моль

Брутто-формула: $C_{13}SO_3H_{28}$

Содержание активного вещества: 100 %

Плотность: 1,010 г/см³

DYNOL® 360 представляет собой суперсмачиватель на органической основе, обеспечивающий отличное смачивание субстрата, особенно на тяжело смачиваемых субстратах. DYNOL® 360 также действует в качестве коалесцирующего средства и подходит для покрытий и типографских красок на водной основе [15].



Образец № 2. SURFYNOL® AD01

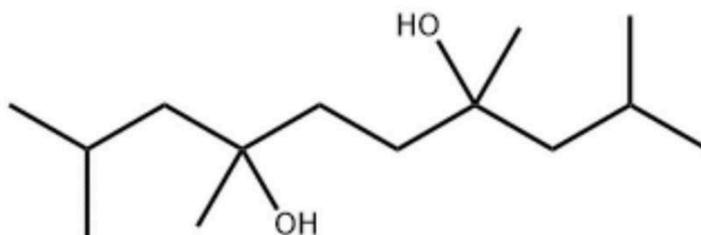
Молекулярная масса: 230,4 г/моль

Брутто-формула: $C_{14}H_{30}O_2$

Содержание активного вещества: 100 %

Плотность: 0,9 г/см³

SURFYNOL® AD01 представляет собой многофункциональное димерное поверхностно-активное вещество, сочетающее в себе динамическое смачивание и молекулярное пеногашение. SURFYNOL® AD 01 также действует в качестве коалесцирующего средства [15]. Коалесценция необходима, например, для «высыхания» дисперсионных покрытий, таких как дисперсионные краски и лаки.



Образец № 3. SURFYNOL® MD-20

Молекулярная масса: 1011,75 г/моль

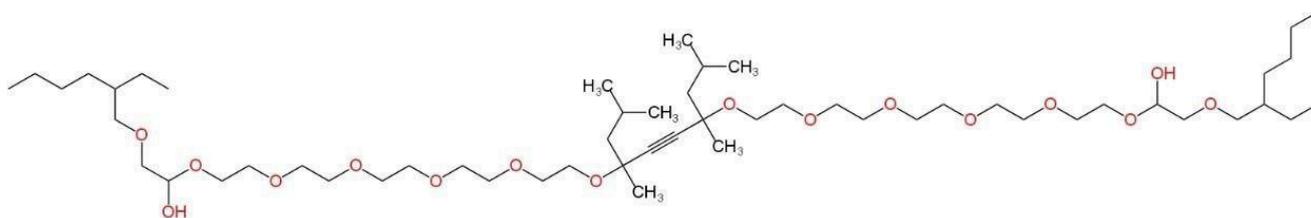
Брутто-формула: C₅₄H₁₀₆O₁₆

Степень оксиэтилирования: 10

Содержание активного вещества: 100 %

Плотность: 1,0 г/см³

SURFYNOL® MD-20 представляет собой очень хорошо совместимый молекулярный пеногаситель на основе технологии димерных ПАВ. Обеспечивает дополнительную динамическую смачивающую способность [15].



2.2. Методы исследования

2.2.1. Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ

методом отрыва кольца

Одним из наиболее распространенных методов изучения поверхностного натяжения является метод отрыва кольца, иначе известный как метод дю Нуи. Для определения поверхностного натяжения этим методом необходимо измерить силу F , которая требуется для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Кольцо погружается в изучаемую жидкость, а затем медленно поднимается. В результате силы поверхностного натяжения перемещают жидкость вместе с кольцом, вызывая подъем столбика жидкости, на который действует сила тяжести, направленная вниз. В то же время на кольцо действует сила проволоки, направленная вверх. Силы поверхностного натяжения препятствуют отрыву жидкости. Когда внешняя сила, действующая на кольцо, достигает значения силы поверхностного натяжения, наступает равновесие: столбик жидкости разрушается, а кольцо отрывается от поверхности жидкости.

Одно из основных условий определения поверхностного натяжения данным методом является полное смачивание кольца исследуемой жидкостью.

Поверхностное натяжение измеряли с помощью аналогового тензиометра К6 (KRUSS GmbH, Германия) (рис. 21).



Рисунок 21 – Тензиометр KRÜSS K6

Устройством, играющим ключевую роль в работе прибора, является платиновое кольцо, которое осуществляет измерение поверхностного натяжения. Оно подвешено на конце балансира, а скрученная проволока растягивается между двумя механизмами. Для контроля и настройки этого процесса используются задний и передний маховики. К последнему присоединена стрелка-указатель, которая плавно перемещается по шкале, обеспечивая значения поверхностного натяжения в мН/м.

Платформа, на которой стоит исследуемая жидкость, может подниматься и опускаться. Точность настраивается с помощью винта под платформой.

Существуют несколько важных правил, соблюдение которых необходимо при измерении поверхностного натяжения:

1. Кольцо должно быть абсолютно плоским, чтобы каждая его часть одинаково подвергалась воздействию сил в любой момент времени.
2. Подъем кольца должен осуществляться медленно, без резких движений.
3. Все элементы установки, которые контактируют с жидкостью,

должны быть тщательно очищены, поскольку любые загрязнения могут повлиять на достоверность получаемых результатов.

4. Важно соблюдать одинаковые условия в течение всей серии измерений, включая время образования поверхности и температуру.

Таким образом, с помощью данного прибора и при соблюдении всех указанных правил можно получить точные и достоверные значения поверхностного натяжения.

Методика проведения измерений

Готовят растворы с необходимыми концентрациями. Исследуемый раствор слоем толщиной 5-7 мм наливают в чашечку, которую устанавливают на платформу. При этом вначале кольцо не должно касаться жидкости, поэтому платформу опускают вниз до предела с помощью винтов регулировки. Приводят стрелку на шкале в нулевое положение. С помощью винтов регулировки платформу аккуратно поднимают вверх до касания кольца с поверхностью жидкости. Затем настраивают винт, находящийся под платформой, опуская её таким образом, чтобы уровень плеча, поддерживающего кольцо, находился на нулевом положении, то есть в середине. После выполнения указанных операций прибор приведён в рабочее положение.

Вращение маховика по часовой стрелке приводит к увеличению силы, прикладываемой к кольцу, из-за чего происходит поднятие плеча, которое выходит из белого ориентира. Чтобы уравновесить это воздействие и вернуть плечо ориентира в исходное положение, понижают уровень жидкости, вращая винт регулировки под платформой. Таким образом, одновременно крутят маховик со стрелкой и винт под платформой, чтобы уровень плеча всегда оставался на середине белого поля ориентира. То значение, которое в момент отрыва кольца, показывает стрелка на шкале, и будет значением поверхностного натяжения.

Для измерений сначала необходимо провести калибровку по воде и найти поправочный коэффициент. Он определяется по формуле:

$$K = \sigma_{\text{воды теоретическое}} / \sigma_{\text{воды экспериментальное}}$$

Далее каждый раствор измеряется 6-8 раз до сходящихся значений. Чтобы найти истинное значение поверхностного натяжения, берется среднее значение для всех измерений и умножается на поправочный коэффициент.

2.2.2. Измерение краевого угла смачивания

Для измерения краевого угла смачивания применяется инструментальный микроскоп.

Методика измерений

С помощью шприца на поверхность подложки наносится капля раствора. Пластинку с каплей помещают на поверхность под микроскопом таким образом, чтобы основание капли было точно напротив центра штриховой сетки в угломерной части окуляра микроскопа. Край капли совмещают с местом пересечения двух перпендикулярных осей микроскопа. На угловой шкале фиксируют начальное положение оси. Далее, используя винт регулировки угловой шкалы, поворачивают оси до тех пор, пока вертикальная ось не займёт положение касательной к капле исследуемой жидкости. Фиксируют новое положение оси на угловой шкале.

За краевой угол смачивания принимают разность между двумя положениями угловой шкалы микроскопа, выраженную в градусах. Измерение краевого угла смачивания рекомендуется проводить при температуре не выше 25 °С [46].

2.2.3 Измерение точки помутнения

Методика измерений

Значение температуры помутнения обычно определяется визуально. Схема установки для измерения точки помутнения изображена на рисунке 22. При нагревании мутность начинает постепенно увеличиваться.

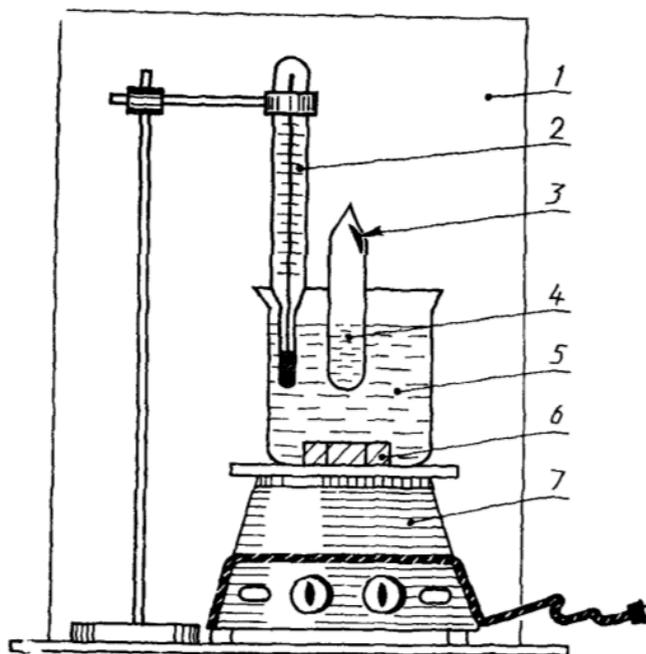


Рисунок 22 – Схема установки для измерения точки помутнения. 1 – защитный экран, 2 – термометр, 3 – пробирка с исследуемой жидкостью, 4 – исследуемая жидкость, 5 – теплопроводящая жидкость, 6 – мешалка, 7 – нагревательная установка

Готовят раствор ПАВ с концентрацией $0,1 \text{ моль/м}^3$. Для определения точки помутнения исследуемый раствор в количестве 5-8 мл заливают в пробирку 3. Пробирку опускают в термостат с горячей водой, который располагается на нагревательном устройстве 7. Термометр 2 опускают в термостат для контроля температуры. Пробирку нагревают при перемешивании. При увеличении температуры происходит помутнение раствора. Затем раствор медленно охлаждается при перемешивании. Регистрируется температура, при которой мутность исчезает. Измерения проводят до получения не менее двух сходящихся результатов. Данный метод используют, если помутнение раствора происходит в интервале температур $10-90^\circ\text{C}$.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение изотерм поверхностного натяжения

Были проведены измерения поверхностного натяжения водных растворов трех ПАВ различной концентрации. С использованием полученных данных были построены графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации (рис. 23). По ним можно найти значение поверхностной активности g , найдя угол наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения в области нулевой концентрации.

$$q = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = -\operatorname{tg}\alpha$$

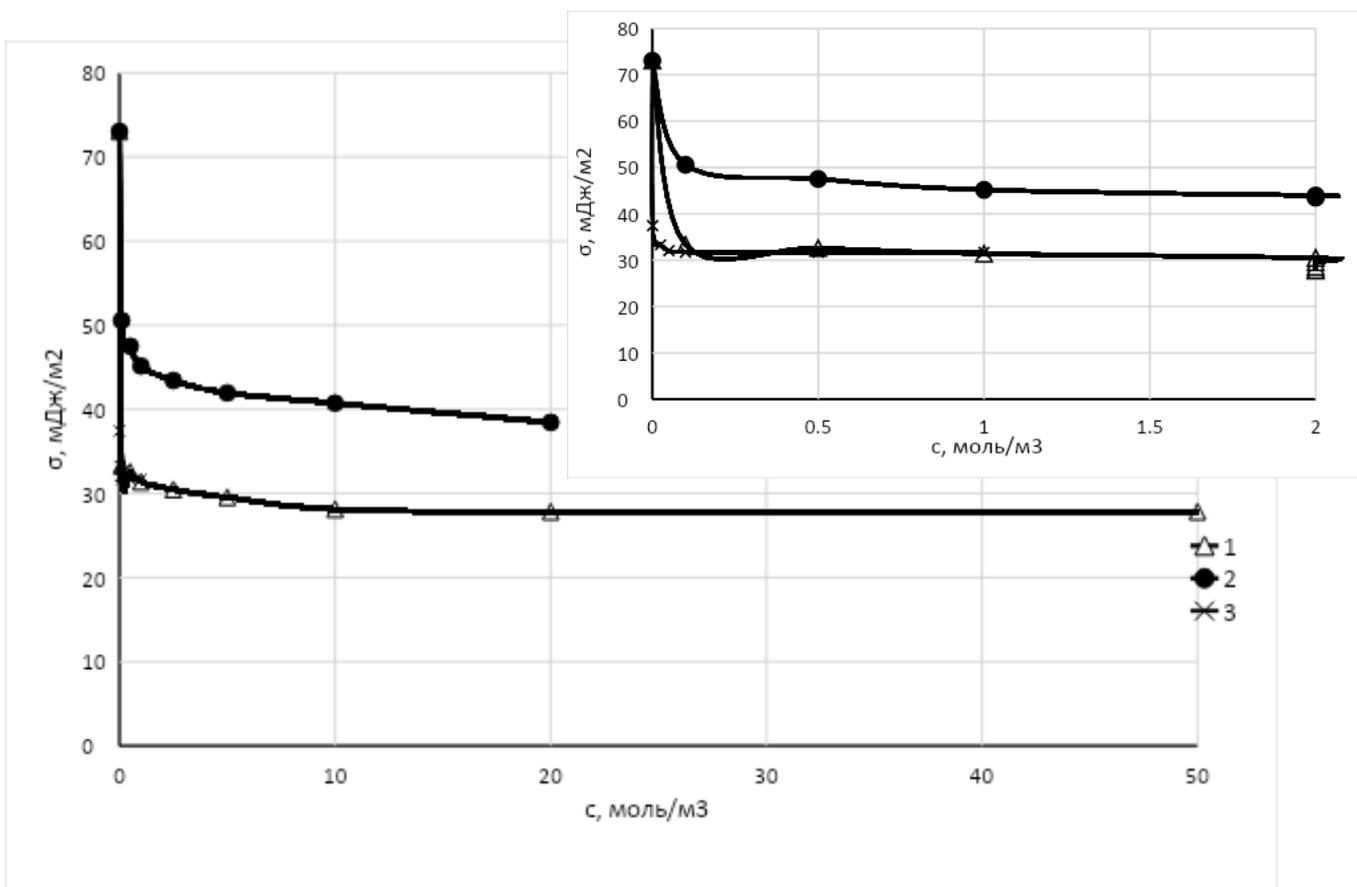


Рисунок 23 – Изотермы поверхностного натяжения исследуемых ПАВ: Изотермы поверхностного натяжения: 1 – DYNOL® 360, 2 – SURFYNOL® AD01, 3 – SURFYNOL® MD-20

В таблице 2 приведены экспериментальные данные для построения изотерм поверхностного натяжения.

Таблица 2 – Экспериментальные данные для построения изотерм поверхностного натяжения

с, моль/л	с, моль/м ³	$\sigma_{\text{DYNOL® 360}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{SURFYNOL® AD-01}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{SURFYNOL® MD-20}}$, мДж/м ²
0,05	50	27,833	-	-
0,02	20	27,833	38,458	-
0,01	10	28,124	40,746	-
0,005	5	29,544	41,959	-
0,0025	2,5	30,479	43,431	-
0,001	1	31,387	45,155	31,67
0,0005	0,5	32,571	47,504	31,67
0,0001	0,1	33,31	50,569	31,7
0,00005	0,05	-	-	32,054
0,000025	0,025	-	-	33,288
0,000001	0,001	-	-	37,439
0	0	73,05	73,05	73,05

Исследования показали, что полученные для SURFYNOL® MD-20 и DYNOL® 360 изотермы характерны для коллоидных ПАВ. Эти вещества характеризуются снижением поверхностного натяжения с ростом их концентрации, а также изломом на изотерме в области очень низких концентраций, что соответствует истинной растворимости. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение остаётся практически постоянным.

Изотерма ПАВ SURFYNOL® AD01 характерна для истинно растворимых ПАВ, не способных образовывать мицеллы. Поверхностное натяжение медленно снижается, при этом график не выходит на «плато», вблизи которого должна находиться ККМ. При определённой концентрации раствор становится двухфазной системой, что свидетельствует о том, что

данное ПАВ выделяется из системы до образования мицелл. Это связано с характером его полярных групп, которые слишком маленькие и недостаточно гидрофильные. В литературных источниках [14, 48] есть информация, которая подтверждает вышесказанное.

По графикам видно, что оксиэтилированное gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 способно снижать поверхностное натяжение до тех же значений, что и мономерное ПАВ DYNOL® 360, но при более низких концентрациях. Это объясняется уникальной структурой данного димерного ПАВ.

Gemini-ПАВ SURFYNOL® AD01 уступает по величине поверхностного натяжения как мономерному, так и димерному ПАВ, так как снижает его менее эффективно. Из курса коллоидной химии известно, что истинно растворимые ПАВ, как правило, хуже снижают поверхностное натяжение по сравнению с коллоидными ПАВ.

3.2. Определение поверхностной активности

Поверхностную активность определяли графически по изотермам поверхностного натяжения (рис. 24, 25).

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$$

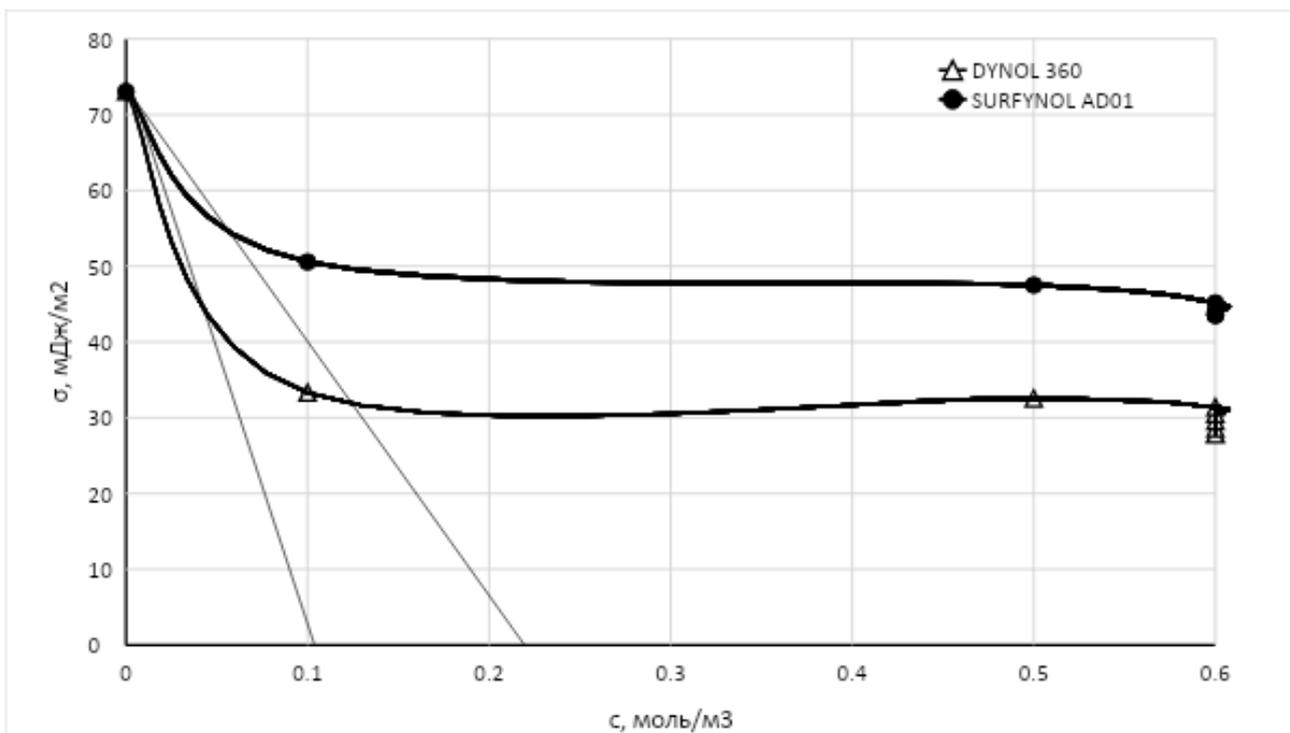


Рисунок 24 – Определение поверхностной активности DYNOL® 360 и SURFYNOL® AD01

$$g_{\text{DYNOL}^{\circledR} 360} = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = 0,769 \frac{\text{Дж}^* \text{М}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$g_{\text{SURFYNOL}^{\circledR} \text{AD01}} = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = 0,365 \frac{\text{Дж}^* \text{М}}{\text{МОЛЬ}}$$

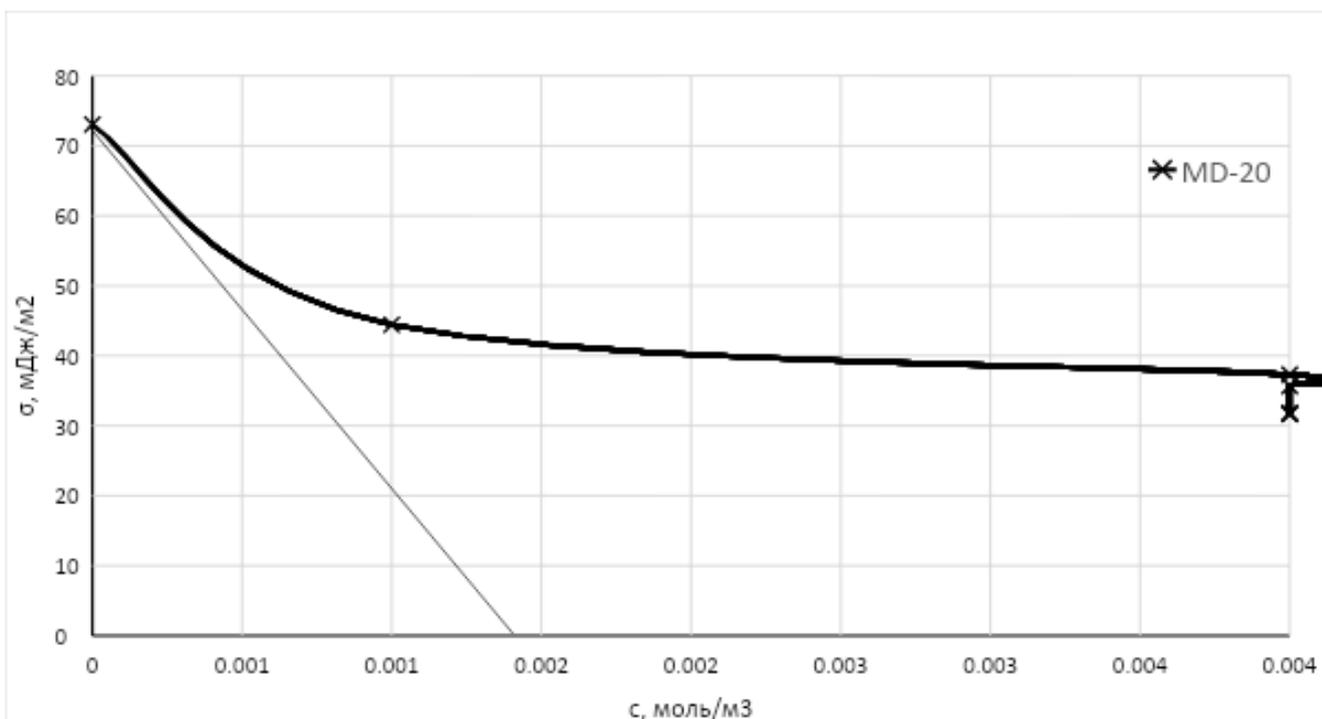


Рисунок 25 – Определение поверхностной активности SURFYNOL® MD-20

$$g_{\text{SURFYNOL MD-20}} = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = 59,39 \frac{\text{Дж}^*\text{м}}{\text{моль}}$$

Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Значения поверхностной активности для исследуемых ПАВ

ПАВ	DYNOL® 360	SURFYNOL® AD01	SURFYNOL® MD-20
$g, \frac{\text{Дж}^*\text{м}}{\text{моль}}$	0,769	0,365	59,39

По изотермам поверхностного натяжения видно, что оксиэтилированное gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 обладает наибольшей поверхностной активностью, то есть наилучшей способностью снижать поверхностное натяжение, по сравнению с DYNOL® 360 и SURFYNOL® AD01. Его поверхностная активность в 163 раза выше, чем у SURFYNOL® AD-01 и в 77 раз выше, чем у DYNOL® 360. Это связано с химическим строением исследуемых ПАВ. У SURFYNOL® MD-20 два гидрофобных «хвоста», число атомов углерода в которых значительно больше, чем у других исследуемых ПАВ. А именно: на 14 и 18 атомов углерода больше, чем у SURFYNOL® AD-01 и, соответственно, DYNOL® 360. Следовательно, два длинных гидрофобных «хвоста» разрушают гидратные сетки воды лучше, чем ПАВ с меньшим числом атомов углерода в гидрофобной части. Играет роль и полярная часть молекулы ПАВ. Из курса коллоидной химии известно, что с увеличением числа полярных групп снижается поверхностная активность. Однако оксиэтильные группы SURFYNOL® MD-20, содержащие дополнительные CH₂-группы, расположены между гидрофобной (включая гидрофобный спейсер) и гидрофильной (ОН-группы) частями молекулы ПАВ, что приводит к дополнительному увеличению гидрофобного фрагмента.

SURFYNOL® AD01 – наименее поверхностно активное ПАВ, что связано с его неспособностью образовывать термодинамически устойчивые гетерогенные системы. Такие ПАВ, как правило, менее поверхностно

активные, чем коллоидные.

DYNOL® 360 занимает промежуточное значение по величине поверхностной активности, так как он является коллоидным ПАВ, в отличие от SURFYNOL® AD-01, и, следовательно, более поверхностно активным.

3.3. Определение ККМ исследуемых ПАВ

Концентрация в точке излома на изотерме поверхностного натяжения соответствует значению ККМ, но более резко точка излома выявляется на изотерме, построенной в координатах $\sigma=f(\ln c)$. Таким образом, ККМ ПАВ определяли классическим способом для неионогенных ПАВ: как концентрация, соответствующая излому на изотерме поверхностного натяжения в координатах $\sigma=f(\ln c)$ (рис. 26, 27, 28).

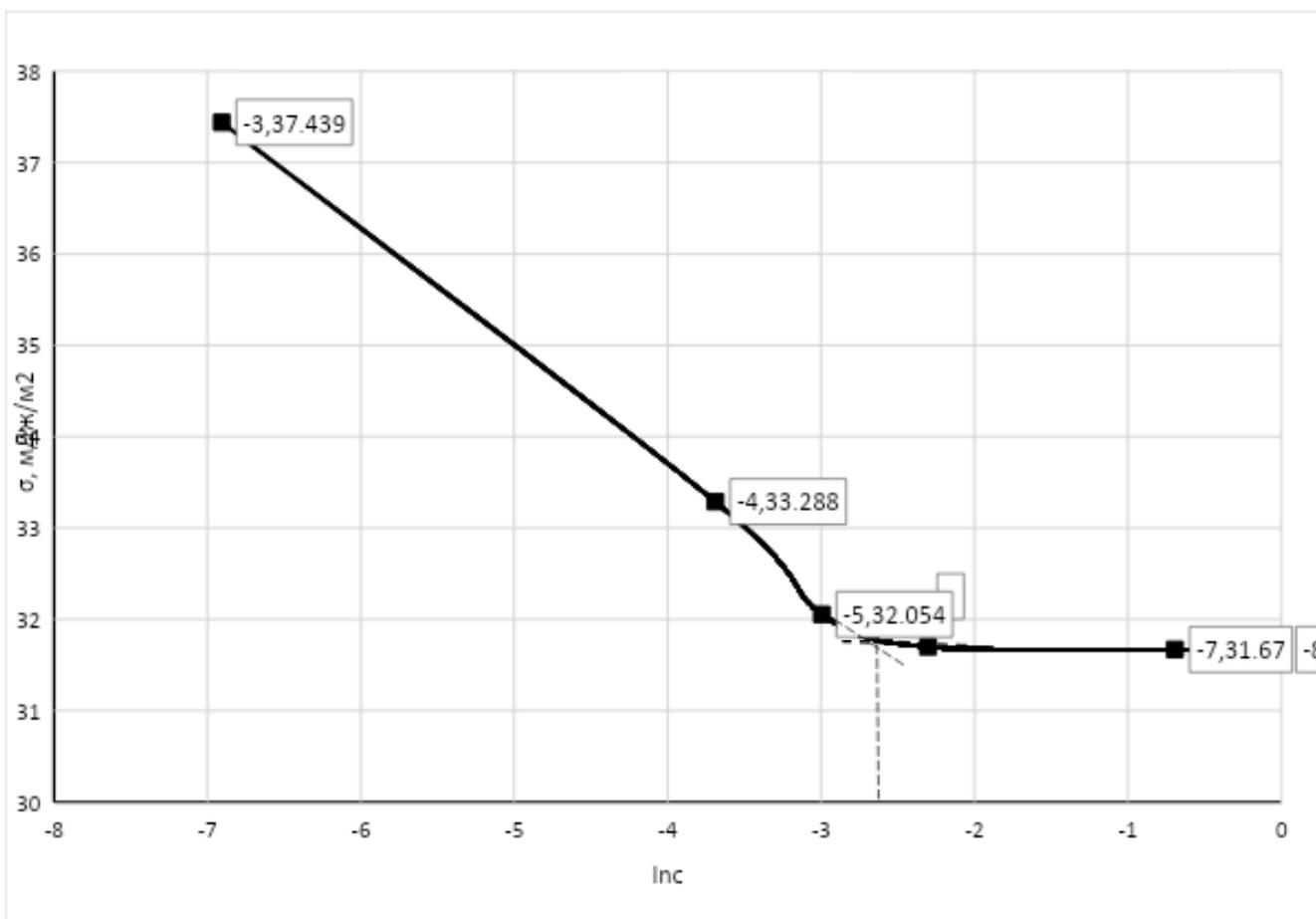


Рисунок 26 – Изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma=f(\ln c)$ для SURFYNOL® MD-20

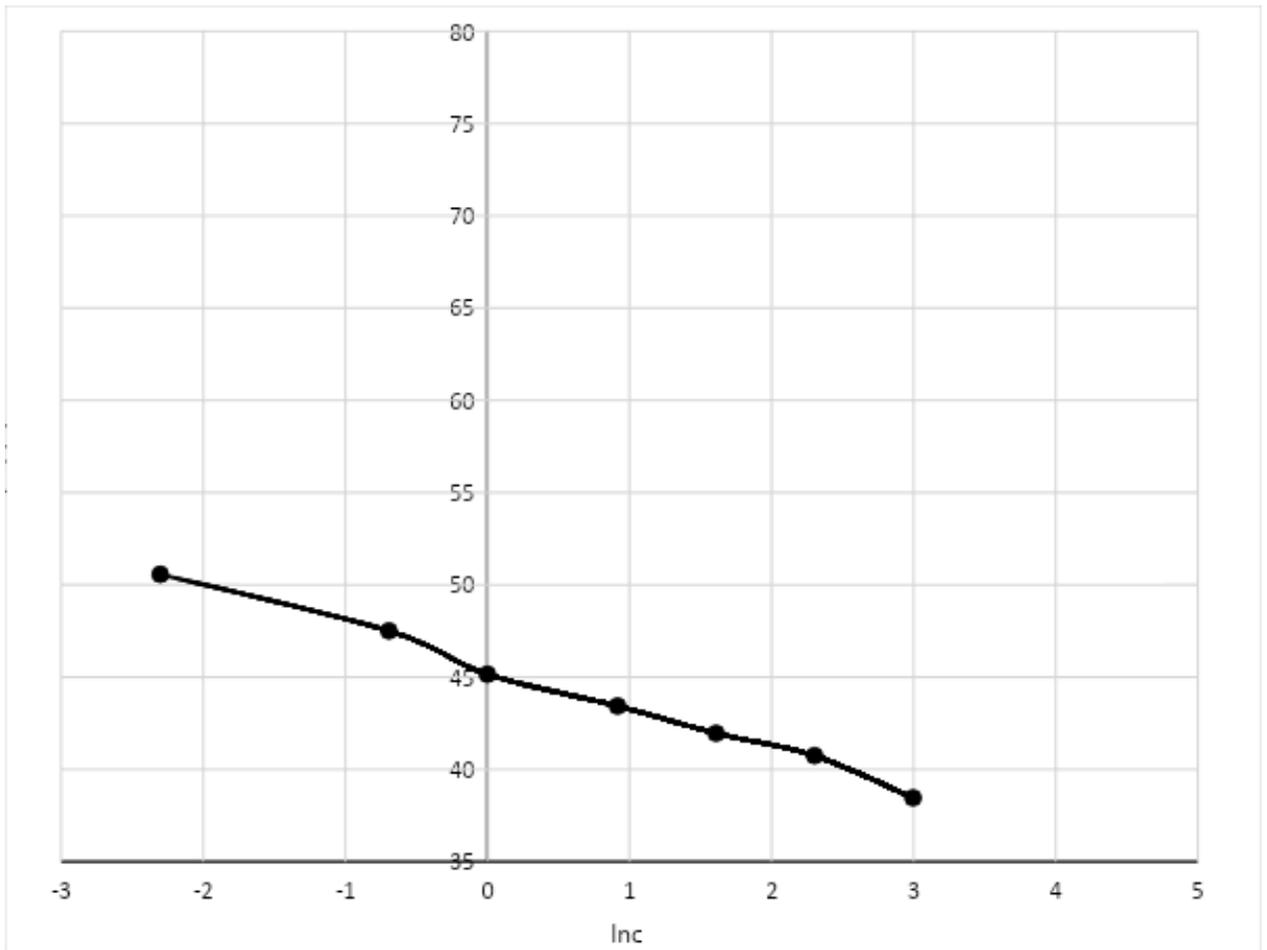


Рисунок 27 – Изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma=f(\text{lnc})$ для SURFYNOL® AD01

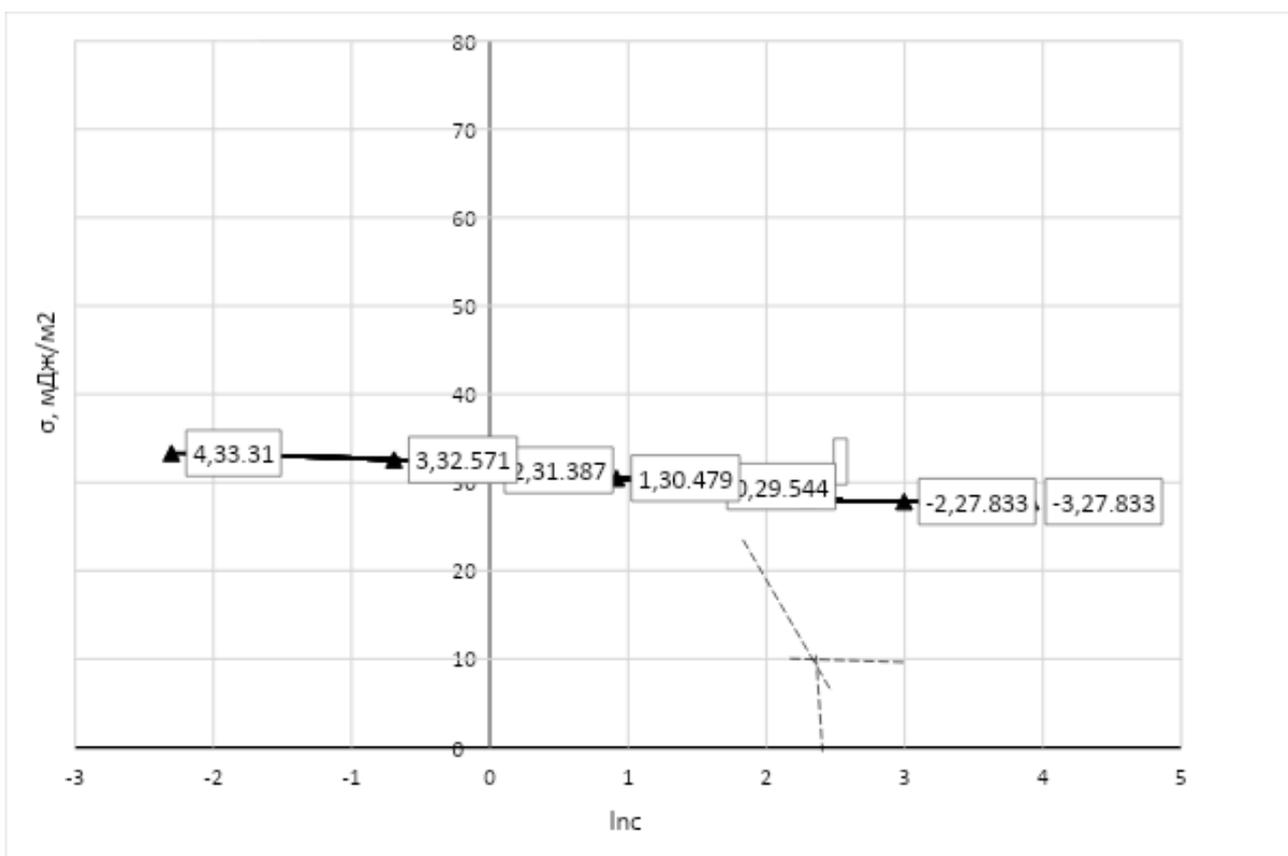


Рисунок 28 – Изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma=f(\ln c)$ для DYNOL® 360

Полученные результаты сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Значения ККМ исследуемых ПАВ

ПАВ	DYNOL® 360	SURFYNOL® AD01	SURFYNOL® MD-20
ККМ, моль/м ³	10	-	0,1

Согласно полученным данным, значение ККМ для оксиэтилированного gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 получилось наименьшим. У SURFYNOL® MD-20 небольшая растворимость в воде, поэтому его использование целесообразно только при низких концентрациях. В этом есть преимущество данного ПАВ с точки зрения экономии сырья. Также согласно источнику [14], более высокая концентрация SURFYNOL® MD-20 не только не требуется, но и даже оказывает незначительное негативное влияние на величину

поверхностного натяжения. Это можно объяснить наличием продуктов гидролиза ПАВ, которые адсорбируются на границе раздела фаз.

На изотерме поверхностного натяжения SURFYNOL® AD01 в координатах $\sigma=f(\ln c)$ отсутствует характерный излом, а с ростом концентрации график не выходит на плато. Это говорит о том, что ПАВ не способно образовывать мицеллы и является истинно растворимым.

Два остальных ПАВ являются коллоидными. DYNOL® 360 образует мицеллы при более высокой концентрации, нежели gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20. Такое соотношение величин ККМ объясняется различной растворимостью ПАВ в воде. Чем больше размер углеводородного радикала ПАВ, тем меньше его растворимость в воде и тем ниже ККМ. У SURFYNOL® MD-20 гораздо более длинная углеводородная цепь, чем у DYNOL® 360 (на 18 атомов углерода).

Также можно заметить, что с увеличением поверхностной активности снижается значение ККМ коллоидных ПАВ.

Таким образом, полученные результаты подтверждают тот факт, что gemini-ПАВ способны образовывать мицеллы при меньших концентрациях, в отличие от обычных ПАВ (мономерное ПАВ DYNOL® 360 имеет большее значение ККМ).

3.4. Определение адсорбционных характеристик ПАВ

Адсорбционные характеристики исследуемых gemini-ПАВ определяли по изотермам поверхностного натяжения и с использованием зависимости в координатах уравнения Шишковского в линейной форме.

Уравнение Шишковского:

$$\Delta\sigma = A_{\infty}RT \ln(1+Kc)$$

где Δ -разница значений σ воды и ПАВ при заданной температуре,

A_{∞} - предельная ёмкость монослоя,

R -универсальная газовая постоянная,

T- температура опыта,
 K- константа уравнения Шишковского,
 C-концентрация растворов ПАВ.

В области высоких концентраций ПАВ можно пренебречь единицей в уравнении Шишковского, отсюда уравнение Шишковского принимает новый, линейный вид:

$$\Delta\sigma = A_{\infty}RT\ln(Kc) = A_{\infty}RT\ln K + A_{\infty}RT\ln c$$

Далее строят графики зависимости $\Delta\sigma = f(\ln c)$, и находят значение A_{∞} по тангенсу угла наклона прямой (рис. 29).

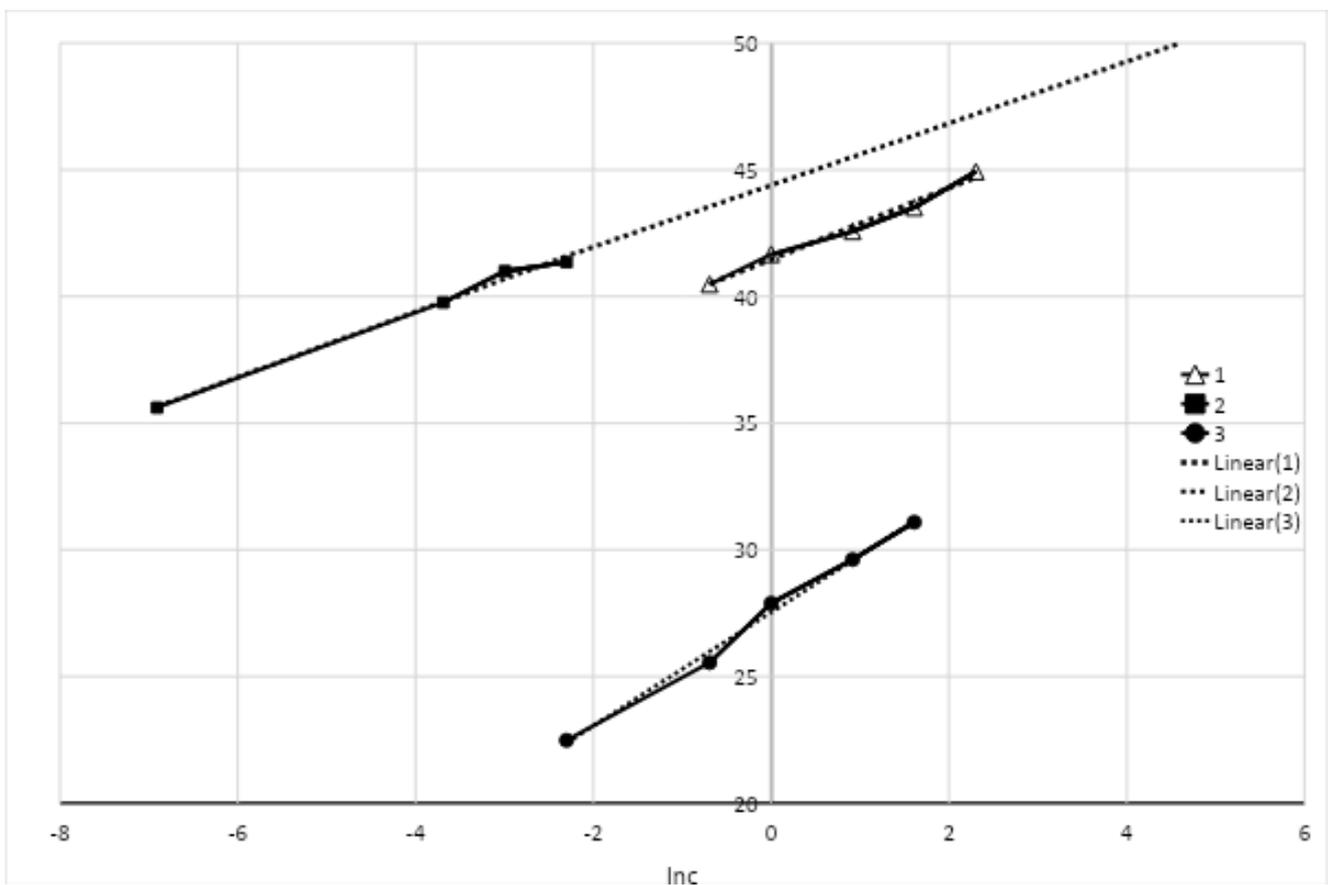


Рисунок 29 – Графики зависимости в координатах линейной формы уравнения Шишковского: 1 – DYNOL® 360, 2 – SURFYNOL® MD-20, 3 – SURFYNOL® AD01

При помощи величины предельной адсорбции ПАВ можно определить площадь, занимаемую одной молекулой (S_0), и толщину адсорбционного слоя (δ).

Расчеты:

$$A_{\infty DYNOL^{\circledR} 360} = -\frac{1}{RT} tga = \frac{-0,0014049}{8,314 \cdot 293} = 5,76 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} = A_{\infty}$$

$$S_{0 DYNOL^{\circledR} 360} = \frac{1}{N_{a \cdot A_{\infty}}} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,76 \cdot 10^{-7}} = 2,88 \cdot 10^{-18} \text{ М}^2 = 3,02 \text{ НМ}^2$$

$$\delta_{DYNOL^{\circledR} 360} = \frac{A_{\infty dynol} \cdot M_{dynol}}{\rho_{dynol}} = \frac{5,76 \cdot 10^{-7} \cdot 264,4 \cdot 10^{-3}}{1010} = 0,0151 \cdot 10^{-9} \text{ М} = 0,151 \text{ \AA}$$

$$A_{\infty SURFYNOL^{\circledR} AD01} = -\frac{1}{RT} tga = \frac{-0,0020628}{8,314 \cdot 293} = 8,47 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} = A_{\infty}$$

$$S_{0 SURFYNOL^{\circledR} AD01} = \frac{1}{N_{a \cdot A_{\infty}}} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,47 \cdot 10^{-7}} = 1,96 \cdot 10^{-18} \text{ М}^2 = 1,96 \text{ НМ}^2$$

$$\delta_{SURFYNOL AD01} = \frac{A_{\infty ad01} \cdot M_{ad01}}{\rho_{ad01}} = \frac{8,47 \cdot 10^{-7} \cdot 230,4 \cdot 10^{-3}}{904} = 0,0216 \cdot 10^{-9} \text{ М} = 0,216 \text{ \AA}$$

$$A_{\infty SURFYNOL^{\circledR} MD-20} = -\frac{1}{RT} tga = \frac{-0,0012935}{8,314 \cdot 293} = 5,31 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} = A_{\infty}$$

$$S_{0 SURFYNOL^{\circledR} MD-20} = \frac{1}{N_{a \cdot A_{\infty}}} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,31 \cdot 10^{-7}} = 3,13 \cdot 10^{-18} \text{ М}^2 = 3,13 \text{ НМ}^2$$

$$\delta_{SURFYNOL MD-20} = \frac{A_{\infty md-20} \cdot M_{md-20}}{\rho_{md-20}} = \frac{5,31 \cdot 10^{-7} \cdot 1011 \cdot 10^{-3}}{1000} = 0,537 \cdot 10^{-9} \text{ М} = 5,37 \text{ \AA}$$

Значения A_{∞} , S_0 и δ для исследуемых ПАВ сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Адсорбционные характеристики ПАВ DYNOL[®] 360, SURFYNOL[®] AD01 и SURFYNOL[®] MD-20

ПАВ	DYNOL [®] 360	SURFYNOL [®] AD01	SURFYNOL [®] MD-20
A_{∞} , мкмоль/м ²	0,576	0,847	0,531
S_0 , нм ²	2,88	1,96	3,13

$\delta, \text{Å}$	0,151	0,216	5,37
ККМ, моль/м ³	10	-	0,1
$g, \frac{\text{Дж}^* \text{М}}{\text{моль}}$	0,769	0,365	59,39

У SURFYNOL® MD-20 есть особенность пространственного строения молекул – отсутствие свободного вращения вокруг тройной связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$, что приводит к ограничениям во взаимном пространственном расположении функциональных групп. Поэтому SURFYNOL® MD-20 образует растянутую жидкофазную плёнку типа L1 на границе раздела фаз. Это происходит из-за наличия в молекуле ПАВ двух оксиэтильных фрагментов, которые располагаются горизонтально и вынуждают молекулу ориентироваться параллельно границе раздела фаз [49, 50]. Это объясняет наличие у оксиэтилированного ПАВ самой большой величины посадочной площадки S_0 и, соответственно, самого низкого предельного значения ёмкости монослоя A_{∞} . Кроме того, молекула данного ПАВ имеет два коротких углеводородных радикала, а в таком случае образуются пленки типа L1 [28].

Близкое значение посадочной площадки у DYNOL® 360 объясняется тем, что образуется плёнка типа L1 на границе раздела фаз, как и в случае с SURFYNOL® MD-20. Это связано с тем, что молекула данного ПАВ имеет несколько полярных групп [28].

На толщину адсорбционного слоя δ влияют значения длины углеводородного радикала, а также молекулярные массы исследуемых ПАВ. С увеличением длины углеводородного радикала и значения молекулярной массы ПАВ растёт и толщина адсорбционного слоя. Однако при выводе формулы для определения этой величины ($\delta = \frac{A_{\infty} * M}{\rho}$) было сделано допущение, что формой молекулы ПАВ является цилиндр [29]. Так как у исследуемых ПАВ есть особенности строения, описанные выше, то данное

допущение имеет погрешность, что создает сложности в интерпретации результатов.

Таким образом, данное исследование показало, что наилучшими адсорбционными характеристиками среди трёх ПАВ обладают оксиэтилированное gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 и мономерное ПАВ DYNOL® 360. Их адсорбционные характеристики (величины A_{∞} и S_0) оказались сопоставимы.

3.5 Точка помутнения

Определена температура помутнения для исследуемого gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20.

Наличие точки помутнения характерно для оксиэтилированных неионогенных ПАВ. SURFYNOL® AD01 не является оксиэтилированным и согласно источнику [15] не имеет температуры помутнения, но способен её снижать в некоторых смесях ПАВ за счёт синергетических эффектов.

Для DYNOL® 360 не удалось определить точку помутнения визуальным способом, что говорит либо о её отсутствии, либо о необходимости использования других методов определения, например, через оптическую плотность.

Растворы ОЭ-НПАВ обладают специфической способностью существенно изменять свои физико-химические свойства при нагревании. Это связано с тем, что растворимость таких ПАВ уменьшается с повышением температуры. ОЭ-НПАВ растворяются в воде за счёт образования водородных связей между диполями воды и оксиэтильными группами. При нагревании эти связи ослабевают за счёт увеличения степени теплового движения молекул, следовательно, растворимость в воде снижается. Происходит расслоение фаз с образованием раствора, обеднённого НПАВ и фазы, обогащённой НПАВ. О начале расслоения судят по помутнению растворов [31].

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что температура помутнения исследуемого ПАВ с концентрацией 0,1 моль/м³ составляет около 35 °С. Такая низкая температура помутнения в данном случае является преимуществом исследуемого gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20. Известно, что при достижении точки помутнения пенообразующая способность НПАВ значительно снижается, поэтому чаще всего их применяют в качестве пеногасителей. Согласно патенту [50], наиболее предпочтительная температура помутнения для пеногасителей должна составлять от 5 до 60 °С.

Таким образом, можно сделать вывод, что gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 обладает хорошей пеногасящей способностью даже при невысоких температурах. Для его эффективного применения не требуется высокой концентрации, что является еще одним достоинством данного ПАВ.

3.6 Получение изотерм смачивания

Для исследуемых неионогенных ПАВ были получены изотермы смачивания (рис. 30, 31).

Изотермы смачивания коллоидных ПАВ имеют характерный вид: значения косинусов краевых углов резко повышаются до точки ККМ, и практически не изменяются при дальнейшем увеличении концентрации. Значение косинусов краевых углов истинно растворимого ПАВ продолжают немного увеличиваться при высоких концентрациях, то есть отсутствует четкий выход на «плато». Измерение краевых углов смачивания показало, что даже небольшие концентрации ПАВ снижают значения краевого угла θ , тем самым увеличивая гидрофилизацию поверхности. По мере приближения концентраций ПАВ к значениям ККМ наблюдается всё больший рост косинуса краевого угла θ и смачивающей способности.

Полученные результаты сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Концентрации растворов ПАВ и соответствующие им значения косинусов краевых углов смачивания

с, моль/м ³	Cos θ DYNOL® 360	Cos θ SURFYNOL® AD01	Cos θ SURFYNOL® MD-20
0	-0,34684	-0,34684	-0,34684
0,001	-0,06151	-0,1333	0,22504
0,025	0,163628	0,06854	0,34522
0,05	0,29087	0,0797	0,45098
0,1	0,38278	0,1058	0,67523
0,5	0,56977	0,2174	0,7219
1	0,61456	0,3319	0,72758
2,5	0,63472	0,5135	-
5	0,64949	0,5645	-

10	0,66274	0,5865	-
20	0,66315	0,6114	-
50	-	-	-

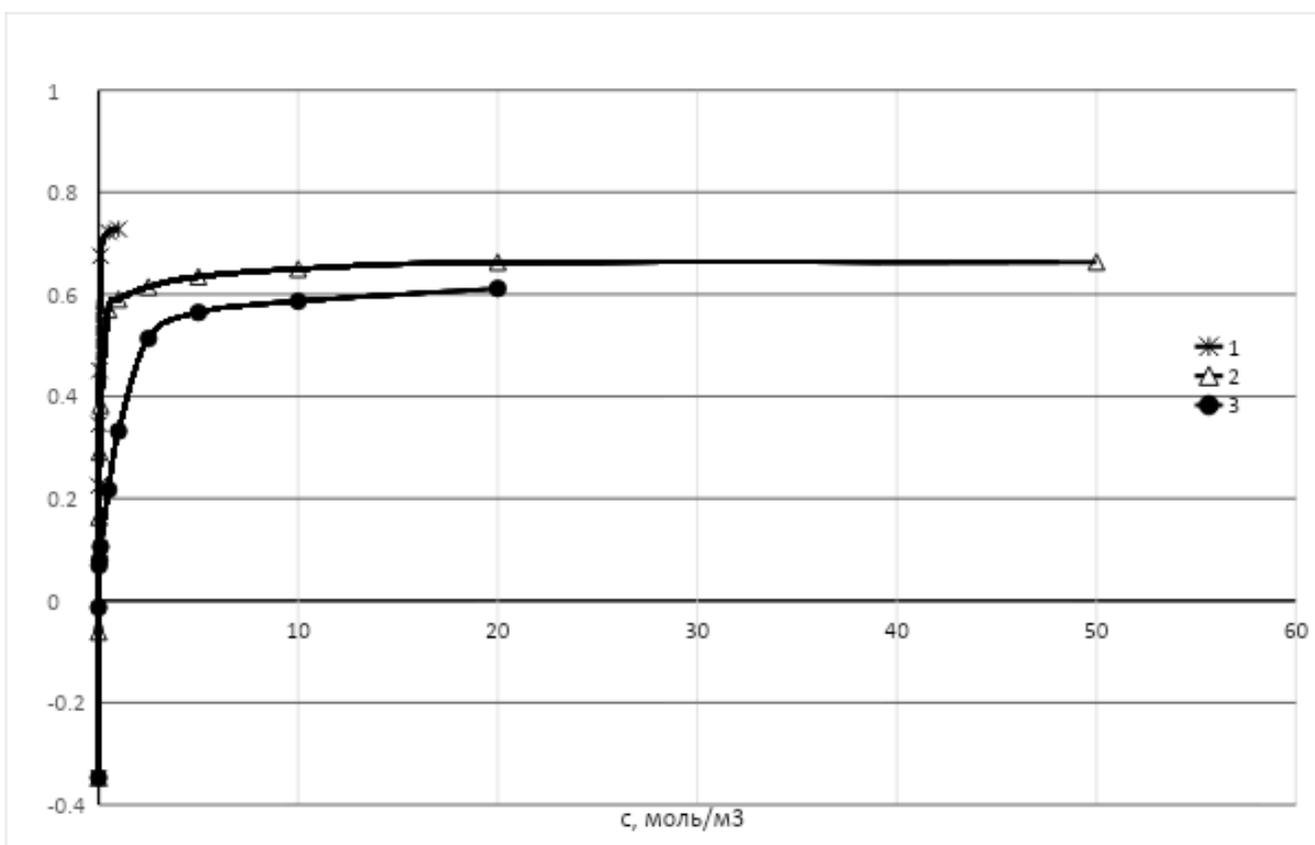


Рисунок 30 – Изотермы смачивания тефлона водными растворами исследуемых ПАВ: 1 – SURFYNOL® MD-20, 2 – DYNOL® 360, 3 – SURFYNOL® AD01

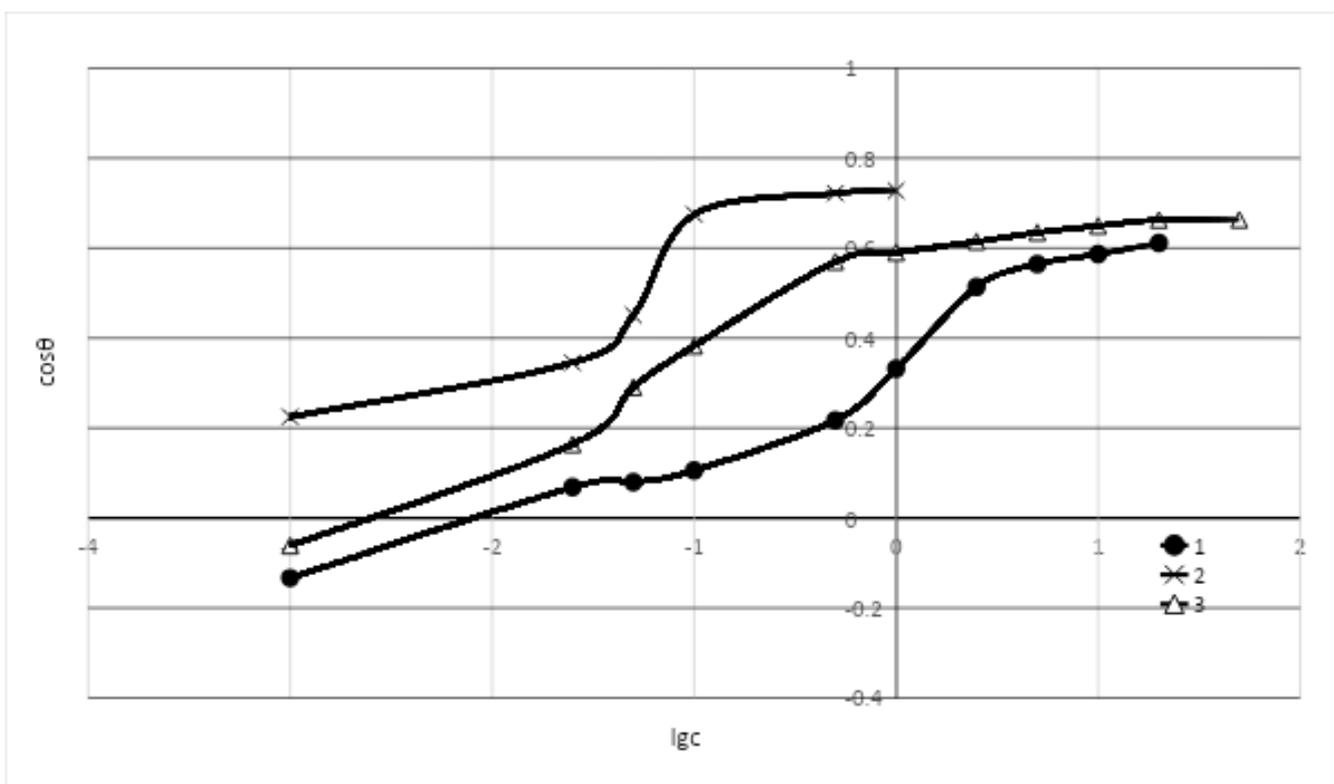


Рисунок 31 – Изотермы смачивания тефлона водными растворами исследуемых ПАВ в координатах $\cos\theta=f(\lg c)$: 1 – SURFYNOL® AD01, 2 – SURFYNOL® MD-20, 3 – DYNOL® 360

По изотермам смачивания видно, что оксиэтилированное gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 показывает более высокие значения косинуса краевого угла, чем обычное gemini-ПАВ SURFYNOL® AD01 и мономерное ПАВ DYNOL® 360. Если сравнить SURFYNOL® AD01 и DYNOL® 360 между собой, то можно заметить, что у мономерного ПАВ смачивающая способность лучше. Это связано с характером ПАВ. Истинно растворимые ПАВ являются более слабыми смачивателями, чем коллоидные.

Стоит отметить, что мономерное DYNOL® 360 появилось на рынке поверхностно-активных веществ относительно недавно и позиционируется компанией-производителем как «superwetter», то есть средство, обладающее высокой смачивающей способностью. Следовательно, оно является конкурентоспособным по отношению к gemini-ПАВ.

Таким образом, смачивающая способность растет в ряду SURFYNOL® AD01 < DYNOL® 360 < SURFYNOL® MD-20, что можно объяснить увеличением поверхностной активности в этом же ряду.

Выводы

1. Изучены коллоидно-химические свойства неионогенных ПАВ DYNOL® 360, SURFYNOL® AD01 и SURFYNOL® MD-20 на границе раздела вода-воздух. Построены изотермы поверхностного натяжения и определены значения ККМ и поверхностной активности.

2. Поверхностная активность оксиэтилированного gemini-ПАВ SURFYNOL® MD-20 на 2 порядка превышает значение данной величины для мономерного DYNOL® 360 и gemini-ПАВ SURFYNOL® AD01. С увеличением поверхностной активности уменьшается и ККМ. На величину поверхностной активности и ККМ наибольшее влияние оказала длина углеводородного радикала молекул ПАВ. В случае оксиэтилированного ПАВ также повлияло расположение оксиэтильных групп в молекуле относительно гидрофобной и гидрофильной части молекулы. Кроме того, у коллоидных ПАВ значения поверхностной активности оказались больше, чем у истинно растворимого.

Величина поверхностной активности растёт в ряду SURFYNOL® AD01 < DYNOL® 360 < SURFYNOL® MD-20.

3. Определены адсорбционные характеристики исследуемых ПАВ: предельная ёмкость монослоя, посадочная площадка и толщина адсорбционного слоя. У SURFYNOL® MD-20 и DYNOL® 360 большие величины посадочной площадки S_0 и, соответственно, низкие предельные значения адсорбции A_∞ относительно SURFYNOL® AD01. Это связано с особенностью их пространственного строения.

4. Определена температура помутнения SURFYNOL® MD-20 (35 °С). Невысокие значения точки помутнения обуславливают хорошую пеногасящую способность данного ПАВ при комнатной температуре.

5. Изучена смачивающая способность на поверхности тефлона для gemini-ПАВ. Она коррелирует со значением поверхностной активности и растёт в ряду SURFYNOL® AD01 < DYNOL® 360 < SURFYNOL® MD-20

Список литературы

1. Menger F.M., Keiper J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1906.
2. Rosen M.J., Tracy D.J. // *J. Surfact. Deterg.* 1998. V. 1. P. 547. Fan Y.-X., Han Y.-C., Wang Y.-L. // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2016. V. 32. P. 214.
3. Menger F.M., Littau C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 10083.
4. Wang P., Pei S., Wang M., Yan Y., Sun X., Zhang J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 4462.
5. Sood R., Alakoskela J.-M., Sood A., Vitovi P., Kinnunen P.K.J. // *J. Appl. Sol. Chem. Model.* 2012. V. 1. P. 13.
6. Menger, F. M. and Peresykin, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5614–5615
7. Свойства и применение поверхностно-активных веществ: курс лекций / К. И. Киенская [и др.]. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - 135 с: ил.; 7,9 усл.печ.л. см. - Библиогр.: с. 134. - 100 экз. - 88.76 р.
8. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. К. Холмберг [и др.]. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528с.
9. Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. ed. by R. Zana, J. Xia. US: CRC Press. 2003. 385p
10. Д.А. Кузнецова: супрамолекулярные системы на основе катионных пав, содержащих природный фрагмент: агрегационные свойства и комплексообразование с биомолекулами: дисс. канд. хим. наук/ Д.А.Кузнецова. –Казань, 2019. -147 с.
11. S. K. Hait and S. P. Moulik. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. // *Current science.* 2002, vol. 82, №9, pp. 1101-1111
12. JCT Research, том 3, №1, 2006, сс.77-85, US 2287290, US 3325425, DE 10326127, DE 102004047118
13. Schachat, N.; Greenwald, H. L. In *Nonionic Surfactants*; Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1967.

14. Техническая информация компании Air production
15. Техническая информация компании-производителя Evonik
16. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 1989, 2nd edn
17. А.В. Анিকেев, Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.М. Прокопьева, А.Ф. Попов. Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе диэпоксидов. // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т.1. №4. С. 450-456.
18. R. Zana. Gemini (dimeric) surfactant. // *Colloid Interface Science*. 1996, vol. 1, 566 p.
19. Основные понятия и уравнения коллоидной химии : учебное пособие / сост. А. С. Гродский [и др.]. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. - 40 с. : ил. - 9.34 p.
20. Franco Emmanuel Benedetto, Hector Zolotuchob, Miguel Oscar Pradao. Critical Assessment of the Surface Tension Determined by the Maximum Pressure Bubble Method // *Materials Research*. 2015, Vol. 18, №1, pp. 9-14
21. Hans-Jurgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Second, Revised and Enlarged Edition. // Wiley-VCH. 2006. Weinheim. 385 p.
22. Emerson Y. Arashiro, Nicole R. Demarquette. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers // *Materials Research*. 1999, vol. 2, pp. 23-32.
23. Jeffrey W. Bullard, Edward J. Garboczi. Capillary Rise Between Planar Surfaces // *Physical Review E*. 2009, vol.79, 8p.
24. Ishwar T. Gawali, Ghayas. A. Usmani. Synthesis, characterization and performance properties of glycerol based non-ionic gemini surfactant with 1, 6-dibromohexane as spacer // *International journal of advanced research in education & technology*. 2014, vol. 5, pp. 62-69.

25. I.T Gawali, P. Mali, G.A. Usmani. 4,5-Dihydroimidazoline Based Non-Ionic Gemini Surfactants: Synthesis, physicochemical properties and anticorrosion behavior in 1N H₂SO₄ aqueous medium.// Research Journal of Recent Sciences.2018, vol. 5, pp. 39–49.
26. D.P. Lambert, A.M. Howe, W.H. Woodham, M.S. Williams, S.C. Hunter. Antifoam development for eliminating flammability hazards and decreasing cycle time in the defense waste processing facility.// SRNL-STI-2019-00677, Savannah River National Laboratory, Savannah River Site, Aiken, SC. Revision 4, 2021.
27. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1988. — 464 с.: ил.
28. В.В. Назаров, А.С. Гродский. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. // Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007, 373 с.
29. Конюхов В.Ю. Коллоидная химия.// Германия, Саарбрюккен: Palmarium Academic Publishing. 368 с.
30. Коллоидная химия: учеб, пособие / В.В. Назаров. - М.: ДеЛи плюс, 2015. - 250 с.
31. ГОСТ 29232-91. Определение критической концентрации мицеллообразования
32. R. Zana. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. // Advances in Colloid and Interface Science. 2002, vol 1, pp. 547-554
33. ГОСТ 50346-92. Неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные на основе оксиэтилена и смеси неионогенных поверхностно-активных веществ. Определение температуры помутнения. // Москва: издательство стандартов. 1994, 11 с.

34. Naveen Kumar, Rashmi Tyagi. Dimeric Surfactants: Promising Ingredients of Cosmetics and Toiletries. // *Cosmetics*. 2013, №9, pp. 3-13.
35. Bai, G.; Wang, J.; Yan, H.; Li, Z.; Thomas, K. Thermodynamics of molecular self-assembly of cationic gemini and related double chain surfactants in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*. 2001, 105, 3105–3108.
36. Lim, J.C.; Park, J.M.; Park, C.J.; Lee, B.M. Synthesis and surface active properties of a gemini type surfactant linked by a quaternary ammonium group. *Colloid Polym. Sci.* 2013, 291, 855–866.
37. Pinazo, A.; Perez, L.; Infante, M.R.; Franses, E.I. Relation of foam stability to solution and surface properties of gemini cationic surfactants derived from arginine. *Colloids Surfaces A: Phys. Eng. Asp.* 2001, 189, 225–235
38. Rosen, M.J.; Zhu, Z.H. Enhancement of wetting properties of water-insoluble surfactants via solubilization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1993, 70, 65–68.
39. N. Janusz. Emulsion properties and phase equilibrium and of new asymmetric gemini surfactants consisting of fatty acid esters of polyethoxylated alcohol or phenol. // *Journal of Surfactants Detergents*. vol.13, pp. 195–199, 2010
40. Qun, X.; Liyan, W.; Fenglan, X. Synthesis and properties of dissymmetric gemini surfactants. *J. Surfact. Deterg.* 2011, 14, 85–90
41. Kwetkat, K. Gemini surfactants—Applications in real life. In *Proceedings of CESIO 5th World Surfactant Congress, Firenze, Italy, 29 May–2 June, 2000; Volume 2*, pp. 1094–1096
42. Li, R.; Tracy, D.J. Anionic Gemini Surfactants and Methods for Their Preparation. U.S. Patent 5952290A, 14 September 1999
43. Pavlikova, M.; Lacko, I.; Devinsky, F.; Mlynarcik, D. Quantitative relationships between structure, aggregation properties and antimicrobial activity of quaternary ammonium bolaamphiphiles. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1995, 60, 1213–1228

44. Piera, E.; Infante, M.R.; Clapes, P. Chemoenzymatic synthesis of arginine based gemini surfactants. *Biotechnol. Bioeng.* 2000, 70, 323–331.
45. ГОСТ 7934.2-74 - Масла часовые. Метод определения краевого угла смачивания. // Москва: издательство стандартов. 1985, с. 101-102.
46. Hussain, S.M.S.; Kamal, M.S.; Solling, T.; Murtaza, M.; Fogang, L.T. Surface and thermal properties of synthesized cationic poly(ethylene oxide) gemini surfactants: The role of the spacer.// *RSC Advances*, 2019, vol. 9, issue 52, pp. 30154-30163.
47. Грицкова И.А., Панич Р.М., Воюцкий С.С. Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ. *Успехи химии.* 1965. Т.34. №11. С.1989-2019.
48. Guoyong Wang, Jiangxun Dou, Jiaoyan Liu, Yan Wang, Lifei Zhi, Yuanyang Wang, Zhiyun Li. Influence of acetylene bond on surface activity of acetylenic diols in aqueous solutions.// *Colloid and Interface Science Communications*, volume 54, 2023.
49. Агеев А.А., Волков В.А. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от строения молекул поверхностно-активных веществ и состава адсорбционных слоёв. *Вестн. ассоциации вузов туризма и сервиса.* 2008. №4. С.55-61.
50. Пат. RU2481395C2, МПК C12N 1/34. Способ получения пенообразующего средства / Кокс Э., Расселл Э., Таер К. – Заявл. 16.10.2008, опубл. 26.03.2010.